doi: 10. 20239/j. issn. 1671-9492. 2026. 09. 001

含铷硅酸盐矿物的酸浸工艺研究进展

韩正伟[1,2]，王海波[3]，宋银博[2]，贺治国[2]
（1. 洛阳盛龙矿业集团股份有限公司，河南 洛阳 471023；
2. 中南大学 资源加工与生物工程学院，长沙 410083；
3. 中冶长天国际工程有限责任公司，长沙 410007）

摘　要：铷作为战略性稀碱金属，在高新技术领域应用广泛。但铷在地壳中高度分散，多以类质同象形式赋存于矿物晶格之中，鲜有可供开发的独立工业矿床，因此提取难度较大。酸浸法是目前从含铷硅酸盐矿物中提取铷的主要技术途径之一。本文系统梳理酸浸法提铷的基本原理与主要工艺路线，重点分析硫酸直接浸出、硫酸化焙烧—水浸、草酸浸出以及强化辅助浸出体系的适用条件与技术特点；归纳浸出剂浓度、反应温度与时间、液固比、矿石预处理方式等关键工艺参数对铷浸出率的影响规律；探讨浸出动力学控制机制、晶体化学与电化学作用机制，以及机械活化、热活化—水淬、化学助剂强化等策略的作用机理，同时分析酸浸法面临的环境挑战与未来发展趋势。研究表明，酸浸法具备浸出效率高、矿石类型适应性强的突出优势，但伴生有价元素综合回收率偏低、环境负担较重仍是制约该技术发展的关键瓶颈。今后应重点发展温和条件下的选择性浸出工艺，推动酸浸技术实现绿色化转型。

关键词：铷；载铷硅酸盐；酸浸法；强化策略；资源综合利用
中图分类号：TD982；TF826^{+}. 5　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1671-9492(2026)09-0001-13

Reviews on the Research Progress of Acid Leaching Process of Rubidium-Bearing Silicate Minerals

Hai Zhengwei[1,2], Wang Haibo[3], Song Yinbo[2], He Zhiguo[2]
(1. Luoyang Shenglong Mining Group Co. , Ltd. , Luoyang 471023, Henan, China;
2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;
3. MCC Changtian International Engineering Co. , Ltd. , Changsha 410007, China)

Abstract: Rubidium, as a strategic rare alkali metal, has extensive applications in high-tech fields. However, it is highly dispersed in the Earth′s crust and mostly occurs in the form of isomorphous substitution. Economically viable independent deposits are scarce, which brings great difficulties to rubidium extraction. Acid leaching is one of the major technical routes for recovering rubidium from rubidium-bearing silicate minerals. This paper systematically reviews the basic principles and main process routes of rubidium extraction by acid leaching, and focuses on analyzing the applicable conditions and technical characteristics of direct sulfuric acid leaching, sulfation roasting-water leaching, oxalic acid leaching and enhanced-auxiliary acid leaching systems. The influences of key process parameters including leaching agent concentration, reaction temperature and time, liquid-to-solid ratio and ore pretreatment on rubidium leaching efficiency are summarized. The control mechanisms of leaching kinetics, crystal-chemical and electrochemical behaviors, as well as the mechanisms of strengthening strategies such as mechanical activation, thermal activation-water quenching and chemical-additive enhancement are discussed. Meanwhile, the environmental challenges and development trends of acid leaching technology are analyzed. The results show that acid leaching exhibits prominent advantages of high leaching efficiency and strong adaptability to various ore types. Nevertheless, low comprehensive recovery of associated valuable elements and heavy environmental burden remain

收稿日期：2026-06-08
基金项目：国家重点研发计划项目(2021YFC2903203-02)
作者简介：韩正伟(1993—)，男，安徽阜阳人，博士研究生，主要从事稀有金属高效选冶回收利用技术研究。
通信作者：贺治国(1978—)，男，江西莲花人，博士，教授，主要从事战略有色金属高效提取技术研究。

the key bottlenecks restricting its development. Future work should focus on developing selective leaching processes under mild conditions and promoting the green transformation of acid-leaching technologies.

Key words: rubidium; rubidium-bearing silicate; acid leaching; enhancing strategy; comprehensive resource utilization

铷是一种重要的稀碱金属。凭借低熔点、强化学活性、优异的光电效应以及对特定波长的辐射敏感性,铷在原子钟、光电管、磁流体发电、离子推进器和特种玻璃等高新技术领域占据不可替代的地位[1-4]。然而,铷在地壳中分布极度分散,至今尚未发现可经济开采的独立铷矿床。铷主要以类质同象形式分散赋存于云母、钾长石等硅酸盐矿物的晶格之中,部分也赋存于盐湖卤水及部分沉积物内[3,5-6],这种特殊赋存状态给铷的高效提取带来长期技术挑战[7]。

目前,从含铷矿物中提取铷的工艺主要分为酸浸法、碱浸法和盐焙烧水浸法三类[2,8]。酸浸法依靠无机酸解离出的氢离子破坏矿物结构实现铷溶出,因其浸出效率较高、反应条件相对可控,在理论研究与工业实践中得到广泛关注[7,9]。碱浸法工艺成熟,铷提取效果较好,但存在渣量大、生产成本偏高的问题;盐焙烧水浸法铷回收效率可观,渣量相对较小,但会产生有害气体,同时对设备腐蚀较为严重[10-11]。在上述工艺体系中,酸浸法资源适应性广,且易于和其他湿法冶金工序耦合,成为该领域的研究热点。近年来,围绕酸浸工艺优化、浸出动力学、强化手段以及浸出液后处理,国内外学者开展了大量研究并取得诸多成果[6,12-13]。

本文以“铷(Rb、Rubidium)”“浸出(Leaching)”“提取(Extraction)”“分离(Separation)”“酸浸(Acid leaching)”为检索关键词,在中国知网、ScienceDirect、Web of Science、Elsevier等中英文数据库检索2010年以来发表的相关文献,共得到文献200余篇。进一步以“含铷硅酸盐”和“酸浸法”为主题筛选,得到有效论文若干,样本数量充足,可满足综述分析要求。现有综述多针对铷的整体提取技术进行总结,专门围绕含铷硅酸盐矿物酸浸体系的系统梳理仍较为有限。本文从基本原理、主要工艺路径、关键控制参数、浸出动力学、协同强化策略以及环境友好处理等方面,系统梳理酸浸法提铷的研究现状,并对该领域发展趋势进行分析与展望。

1 酸浸法的基本原理

酸浸法提铷的基本化学基础是利用无机酸提供的氢离子破坏含铷硅酸盐矿物的晶体骨架,使原本固定在层间或晶格中的铷离子释放并迁移进入浸出液[9]。对于黑云母等层状硅酸盐矿物,铷迁移常与层间离子交换和局部结构破坏相关[14]。浸出液经过后续分离和纯化步骤,最终可获得各种铷盐产品[15-17]。铷铝明矾结晶和溶剂萃取等方法可进一步用于铷、铯、钾等碱金属的分离[12,18-19]。

1.1 直接硫酸浸出

直接硫酸浸出是将含铷矿石直接与硫酸溶液反应。根据操作压力的不同,可分为常压浸出和加压浸出。常压浸出温度一般不超过100 ℃,设备简单,但浸出率相对较低;加压浸出可在较高温度(通常150～250 ℃)下进行,能够有效破坏云母等难分解矿物的晶体结构,显著提高铷浸出率[7,20]。该工艺主要适用于云母、锂辉石以及部分黏土矿物中碱金属的提取[2,21-22]。实际酸耗受载铷矿物的物理化学性质、浸出温度、酸浓度及液固比等因素影响,通常为0.2～2 t/t矿石。硫酸浸出锂云母、黑云母和高岭石的化学反应方程分别如下。

$$[K_x\text{-}Rb_{(1-x)}](Li_{1.5}Al_{1.5})(AlSi_3O_{10})(OH)_2+5H_2SO_4=1/2xK_2SO_4+1/2(1-x)Rb_2SO_4+3/4Li_2SO_4+5/4Al_2(SO_4)_3+3H_2SiO_3+2H_2O \quad (1)$$

$$[K_x\text{-}Rb_{(1-x)}](Fe\text{-}Mg)_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2+13/2H_2SO_4=x/2K_2SO_4+(1-x)/2Rb_2SO_4+2FeSO_4+2MgSO_4+1/2Al_2(SO_4)_3+3H_2SiO_3+2H_2O \quad (2)$$

$$[Rb_xAl_{(3-x)}]_2Si_2O_5(OH)_4+(9-2x)H_2SO_4=xRb_2SO_4+(3-x)Al_2(SO_4)_3+2H_2SiO_3+(9-2x)H_2O \quad (3)$$

1.2 硫酸化焙烧后水浸

硫酸化焙烧是将含铷矿石与浓硫酸混合后在中温(通常200 ℃左右)下焙烧,使矿物中的碱金属转化为可溶性硫酸盐,再经水浸提取铷[23-24]。有研究为控制浸出液的杂质,会基于不同硫酸盐高温下分解差异性,升温至700 ℃以上,将大部分硫酸盐转变为相应的氧化物而不溶于水,而硫酸铷由于性质稳定可以通过水浸得到分离[18,25]。该工艺依靠浓硫酸的脱水与酸化作用破坏云母、高岭石、长石等硅酸盐结构,铷以硫酸铷形式进入焙砂,通过水浸即可溶出。与硫酸直接浸出相比,两者的主要区别体现在三个方面:其一,直接浸出是液固两相在常压或加压下反应,而焙烧是

固液混合后高温处理，存在硫酸蒸发与矿物结构重构过程。其二，焙烧可实现硫酸的循环利用，部分硫酸受热分解后以SO_3的形式回收，酸耗相对较低；且焙烧后铁、铝等杂质多数转化为不溶于水的氧化物，水浸时铷的选择性更高[12]。其三，常压直接浸出温度一般不超过100 ℃，设备简单；焙烧需高温，并增加焙烧和尾气处理环节，能耗与投资较高，但有利于处理低品位难浸载铷矿物。

1.3　草酸浸出

草酸浸出除了具备常规酸浸的分解功能外，还具有浸出剂可循环回用的独特优势。草酸浸出液经过蒸发浓缩和冷却结晶后，草酸固体可重新溶解并作为浸出剂循环使用，有助于降低酸耗和废液排放量[26]。基于草酸—焙烧的新型选择性提取工艺实现了锂和铷与铁、铝的高效分离。该工艺通常采用焙烧—水浸的联合方式：将含铷黑云母与草酸按一定比例混合，在约100 ℃下焙烧，草酸释放氢离子并发挥络合作用，破坏矿物层状结构，使金属元素转化为草酸盐；随后在约230 ℃下进行二次焙烧，铁、铝的草酸盐因热稳定性较差而分解为不溶于水的氧化物，锂和铷的草酸盐则保持稳定；最后经水浸实现选择性提取[26]。该工艺中锂和铷的浸出率分别为80.22%和94.77%，而铁、铝浸出率仅1.30%和33.16%。草酸焙烧后的主要气体产物为二氧化碳和水，环境负荷低，且草酸可通过蒸发结晶循环使用。

与硫酸直接浸出相比，草酸工艺的核心差异体现在四个方面：一是浸出机理不同，硫酸直接浸出依赖高浓度氢离子无差别地破坏矿物晶格，所有金属元素同步溶出；草酸工艺则利用草酸盐分解温度的差异实现选择性分离，避免铁、铝大量进入溶液。二是焙烧温度不同，硫酸化焙烧通常需要700 ℃以上高温，而草酸化焙烧温度不超过250 ℃。三是废气处理流程不同，硫酸化焙烧的废气主要为含硫的氧化物，需要特殊处理才能排放，或是收集重新制备硫酸使用，而草酸化焙烧的废气主要为CO_2，可以直接排放，或是后续可以收集用于制备碳酸铷。四是适用性与产品纯度不同，硫酸直接浸出适用于锂云母、锂辉石等同时含锂、铷、铯的矿物，但浸出液成分复杂，后续净化工序长；草酸工艺对铁、铝含量高的锂、铷、铯品位低的黑云母、黏土类矿物具有更好的选择性，可简化后续提纯流程，但草酸成本高于硫酸，且焙烧工序增加了操作步骤(图1)。

2　酸浸法的关键工艺参数

酸浸过程中，铷的浸出率受多种工艺参数的综合影响，其中硫酸浓度、反应温度、液固比、浸出时间以

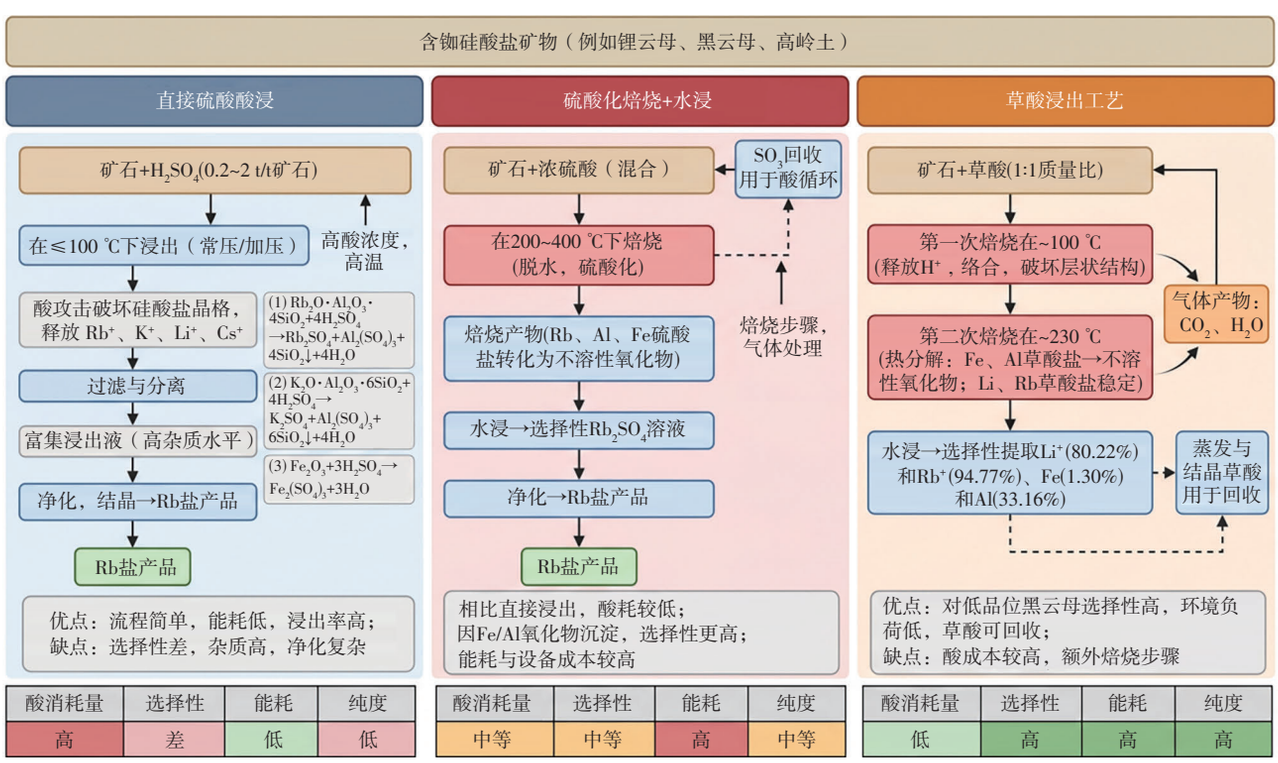


图1　主要3种酸浸工艺机制

Fig. 1　Mechanisms of three acid leaching processes

及矿石粒度是关键调控因素[26-27]。

硫酸浓度是影响浸出效果的首要参数。在黑云母加压直接浸出时,当硫酸浓度从2 mol/L提升至5 mol/L,铷浸出率由57.2%增至96.7%,但浓度超过4 mol/L后增速趋缓。在氟化钙辅助体系中,酸浓度低于5 mol/L时浸出受化学反应控制,超过该值后产物层变为致密硬石膏膜,转而受扩散控制[9]。温度升高可加速氢离子扩散与矿物分解。黑云母加压浸出温度从30 ℃升至90 ℃时,铷浸出率由51.4%提高至82.8%;锂云母硫酸焙烧工艺中,水浸温度从20 ℃升至85 ℃时,铷浸出率从18.5%提高至92.2%,这与铷铝明矾在低温下溶解度较低的特性直接相关[23-24]。液固比增大有利于提高总酸量并降低浆料黏度,但超过一定值(4∶1)后浸出率增幅减小。浸出时间延长可使反应趋于完全,黑云母在90 min内铷浸出即可达到平衡。矿石粒度越细,比表面积越大,反应速率越快;但当粒度小于38 μm后,细颗粒团聚反而阻碍浸出。此外,矿石预处理方式对浸出率有显著影响。机械活化可使锂云母平均粒径降低,铷浸出率提高[6,27-28];热活化—水淬处理使复杂铷矿的铷浸出率进一步提升[29-31]。因此,各参数需通过正交试验或响应面法综合优化,在保证高浸出率的同时兼顾酸耗、能耗和后续处理成本。

3 浸出动力学与机理研究

浸出动力学研究的价值不仅在于为工艺参数的优化提供定量依据,更在于揭示反应的控制机制,从而为强化策略的制定提供理论指导。

3.1 不同矿物体系的动力学特征

在酸浸提铷过程中,不同含铷矿物的浸出动力学特征存在显著差异,这主要取决于矿物晶体结构、酸浸体系及强化方式的组合。针对锂云母的机械活化与低温硫酸化焙烧体系,机械活化使矿物平均粒径从81.28 μm降至12.48 μm,晶体缺陷密度大幅增加。水浸过程符合未反应收缩核模型,且受化学反应与扩散的混合控制,表观活化能为17.46 kJ/mol。活化后锂、铷、铯的浸出率分别提高25.82%、26.23%和21.87%,表明机械活化的核心作用是降低反应能垒,使低温焙烧成为可能[27]。在黑云母硫酸直接浸出体系中,铷的释放呈现明显的两阶段特征。在浸出初期(0~2 h),氢离子快速与层间阳离子发生离子交换,铷浸出速率主要受界面化学反应控制,表观活化能为17.5 kJ/mol。随着反应进行,矿物表面形成产物层(主要为硅胶),浸出后期(2~7 h)转为扩散控制,活化能降至16.5 kJ/mol。铷与钾的溶解行为高度一致,相关系数高达0.999 8,这与两者在云母层间占据相似晶格位置密切相关。在氟化钙辅助的硫酸浸出体系中,速率控制步骤随酸浓度发生迁移。当硫酸浓度低于5 mol/L时,未反应颗粒表面生成的石膏层疏松多孔,不阻碍浸出剂扩散,浸出速率主要受化学反应控制。当酸浓度超过5 mol/L后,产物层转变为致密的硬石膏膜,浸出机制转为化学反应与产物层扩散的混合控制。半经验动力学方程为$1-(1-x)^{1/3}=193.31\times m^{1.05}\times c^{0.31}\times e^{(-34382.30/RT)}\times t$,表观活化能为34.38 kJ/mol,表明温度对浸出速率的影响最为显著,其次为氟化钙用量,酸浓度的影响相对较小[9]。

上述文献调研结果表明,浸出动力学的控制机制不仅取决于矿物本身的晶体结构,还与浸出体系的酸浓度、添加剂种类及温度密切相关。对于硫酸直接浸出、低温硫酸化焙烧和氟化钙辅助浸出体系,控制机制通常在化学反应控制、扩散控制及混合控制之间转变[5,27]。热活化或添加剂强化可进一步降低结构破坏能垒,提高铷浸出效率(图2)[28-32]。不同酸浸工艺条件与浸出效果对比见表1。

3.2 微观作用机制的计算化学与电化学研究

3.2.1 密度泛函理论计算

密度泛函理论(DFT)是研究矿物晶体结构与反应机理的重要工具。在酸浸提铷过程中,DFT计算可用于揭示目标元素在矿物晶格中的占位、离子交换路径以及产物层的形成机制。在黑云母硫酸直接浸出体系中,DFT计算证实铷在黑云母中主要以类质同象形式取代层间钾的位置,优先占据硅氧四面体形成的六元环中心,这种占位方式使得铷与钾在浸出过程中表现出高度一致的溶解行为。在六元环中心位置发生铷取代时的形成能为−0.26 eV,远低于四面体中硅位点的7.19 eV和八面体中铁位点的8.17 eV,说明层间替换在热力学上具有自发性[7]。在硝酸镁强化酸浸体系中,DFT计算揭示了离子交换过程的分步机制。理论计算表明,三种作用方式的形成能分别为5.82、3.90和−2.84 eV。单独氢离子或镁离子作用时形成能为正值,需要持续加热、机械搅拌等外加能量才能促进反应;而两者协同作用时形成能为负值,说明氢离子先进入层间交换铷离子,随后镁离子替换层间不稳定的氢离子,这一过程可自发进行。镁离子替换层间阳离子后,与基面间的距离集中在2.0~2.3 Å(1 Å=0.1 nm),其与黑云母基面间的静电作用显著强于铷离子或氢离子[14]。此外,DFT计算还可用于预测产物层的形成及其对浸出行为的影

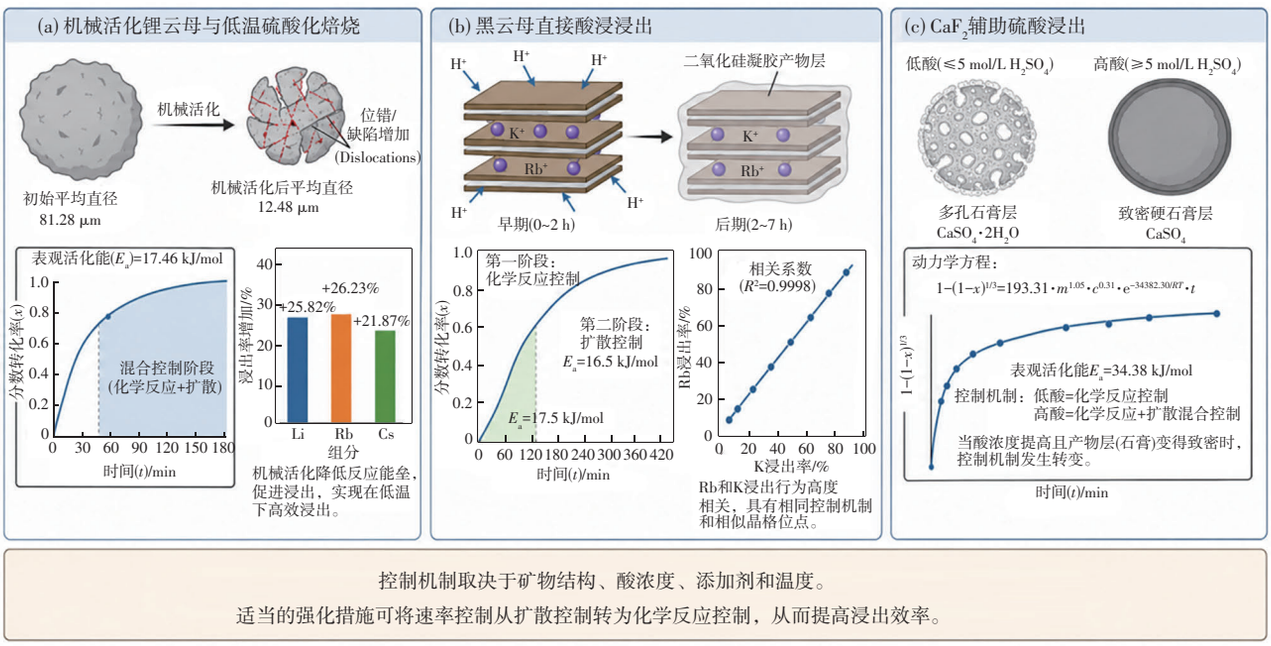


图 2　不同矿物体系的动力学特征

Fig. 2　Kinetic characteristics of different mineral systems

表 1　不同酸浸工艺条件与铷浸出效果

Table 1　Effects of different acid leaching conditions on rubidium leaching efficiency

矿石类型	工艺描述	酸类型	温度/℃	时间	铷浸出率/%
铷云母矿	直接酸浸	硫酸 200 g/L	250	1.5 h	85.2
锂云母	硫酸熟化—水浸	硫酸 85%	熟化 200；浸出 85	熟化 4 h；浸出 1 h	96.0
含铷钨矿	硫酸化焙烧—水浸	浓硫酸	焙烧 200～350；水浸 70～90	焙烧 2～5 h；水浸 2～3 h	96
黑云母	硫酸直接浸出	硫酸 5.52 mol/L	80	60 min	96.25
铁锂云母	热活化—酸浸	硫酸 340 g/L	热活化 1 000；酸浸 70	热活化 20 min；酸浸 1 h	93.09
黑云母	硝酸镁强化酸浸	硫酸 1.5 mol/L	90	6 h	95.5
铝硅酸盐矿	CaF_2辅助酸浸	硫酸 1 mol/L	85	6 h	96
锂云母	机械活化与低温硫酸化焙烧	硫酸 80%	焙烧 300；水浸 80	焙烧 5 h；水浸 2.5 h	89.96
复杂铷矿	热活化—硫酸浸出	硫酸 120 g/L	热活化 1 300；酸浸 50	热活化 60 min；酸浸 90 min	99.24
黑云母	草酸焙烧—水浸	草酸	焙烧 100；水浸 50	焙烧 2 h；水浸 30 min	94.77
黑云母	Na^+/Mg^{2+}-H_2O_2强化酸浸	硫酸 1.5 mol/L	90	7 h	95.2

响。在H_2SO_4-CaF_2体系中，理论计算确认了石膏和硬石膏在不同酸浓度条件下的生成趋势，解释了酸浓度超过 5 mol/L 后产物层转变为致密硬石膏膜、浸出机制由化学反应控制转为混合控制的动力学规律[9]。

3.2.2　电化学分析

电化学测试是揭示强化浸出机理的重要手段。在硝酸镁强化酸浸体系中，电化学分析揭示了硝酸根对黑云母表面腐蚀行为的显著影响。Tafel极化曲线拟合结果表明，在硫酸体系中加入硝酸镁后，黑云母的腐蚀电位从298 mV降至－46 mV，腐蚀电流从173.78×10^{-9} A/cm^{2}增大至275.43×10^{-9} A/cm^2，表明硝酸镁显著提高了黑云母的电化学腐蚀速率。开路电位分析显示，硝酸镁使黑云母电极的开路电位升高约150 mV，同时浸出溶液的氧化还原电位从约90 mV升至691 mV，说明硝酸根的氧化性促进了矿物表面的氧化还原反应，加速了云母结构的破坏和铷离子的释放。在线溶解氧监测和气相色谱-质谱分析进一步表明，硝酸根的氧化作用分为两个阶段：浸出初期以NO_2为主要还原产物，后期以NO为主，浸出4.5 h后两者浓度曲线相交(图3)[13]。

3.2.3　其他机理研究

在锂云母硫酸焙烧工艺中，热重分析结合等转化率方法揭示了硫化产物的分解动力学行为，为选择性提锂提供了热力学参数。X射线衍射和扫描电镜表征表明，硫酸熟化过程中锂云母结构逐渐破坏，铝和硅元素形成不溶性硫酸盐，而锂、铷、铯转化为可

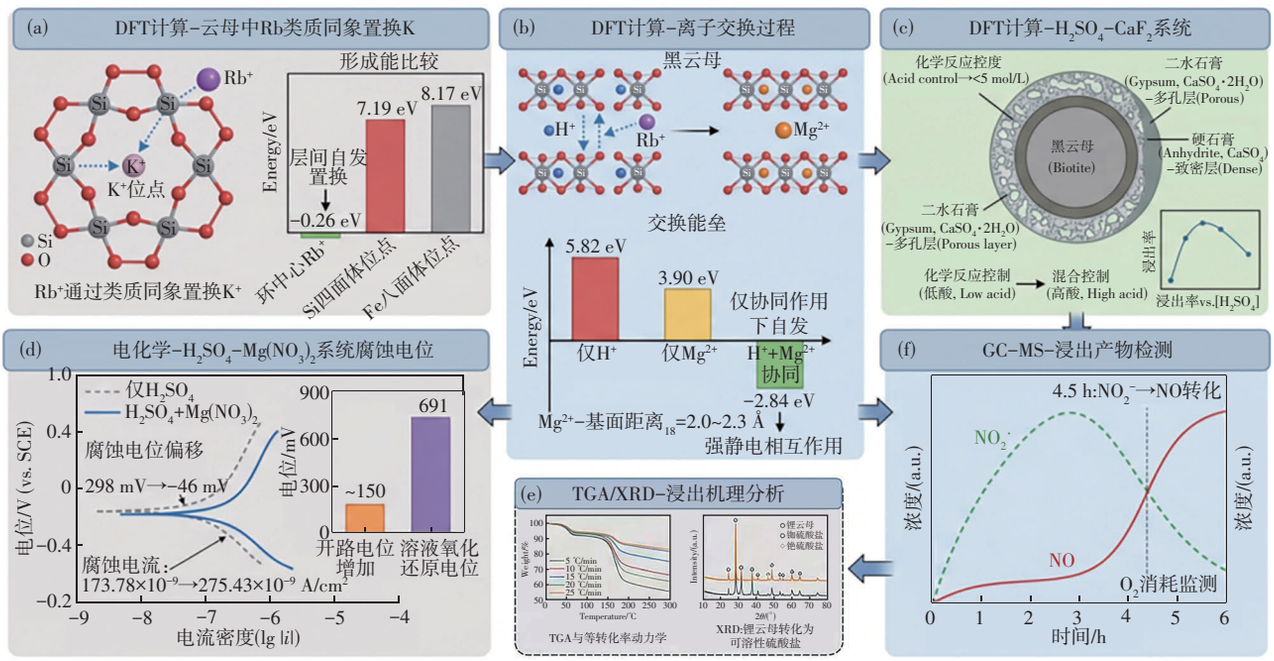


图 3　酸浸过程的微观作用机制

Fig. 3　Microscopic mechanism of acid leaching process

溶性硫酸盐[23]。这些锂云母体系中的研究方法和结论，为理解含铷矿物的酸浸机理提供了重要的借鉴与补充。

4　协同强化策略

为了克服酸浸法在浸出率和反应条件方面的不足，研究者开发了多种有效的强化手段。机械活化、热活化和水淬等物理强化方法可显著提高矿物反应活性[29-31]。氟化物辅助、离子交换和氧化协同等化学强化策略则有助于降低酸耗并提高浸出选择性。氟化物辅助、离子交换和氧化协同等化学强化策略则有助于降低酸耗并提高浸出选择性[6-9]。

4.1　机械活化

机械活化是通过高能球磨使矿物晶体结构发生物理化学变化的一种预处理手段。在球磨过程中，磨球与矿物颗粒之间的反复碰撞、摩擦和剪切作用，使矿物晶格产生大量缺陷、位错和局部非晶化，晶粒尺寸不断减小，比表面积显著增加，表面自由能升高，从而将机械能转化为储存在矿物内部的化学能。以锂云母为例，经行星式球磨机活化处理后，平均粒径从81.28 μm降至12.48 μm，比表面积提升约12倍，晶体缺陷密度增加约300%。这种高度活化的状态使矿物晶体结构的有序度大幅降低，原本稳定的硅氧四面体骨架变得易于被化学试剂侵蚀。在后续的低温硫酸化焙烧过程中，活化后的锂云母与硫酸的反应活性显著增强，锂、铷、铯的浸出率分别提高了25.82%、26.23%和21.87%[27]。机械活化不仅降低了焙烧温度，还缩短了反应时间，有效减少了能耗和生产成本。机械活化同样适用于黑云母、铁锂云母等其他含铷硅酸盐矿物的预处理。通过调整球磨参数(如球料比、转速、研磨时间)，可以针对不同矿物的力学特性优化活化效果，为后续酸浸工序创造有利条件。目前，机械活化已成为提高难处理矿物资源利用率的重要手段之一，其绿色、高效的特性符合冶金工业的可持续发展方向(图4)。

4.2　热活化与水淬联合处理

热活化与水淬联合处理是一种高效破坏含铷硅酸盐矿物稳定结构的强化手段[30]。该方法将含铷矿物与适量的钙基添加剂(如CaO)混合后，在1 200～1 300 ℃高温下共热。在此温度下，矿物中原有稳定晶体结构被彻底破坏，钾长石和云母的硅氧四面体骨架发生解离，铷和钾从晶格中释放出来，同时添加剂与矿物中的硅、铝组分反应生成钙硅酸盐等新相。由于高温下矿物处于熔融或半熔融状态，各元素呈高度分散的无定形态。热活化结束后，将高温熔体迅速倒入冷水中进行水淬处理。这一强制冷却过程使高温熔体来不及有序重排，直接将高活性的无定形态“冻结”至室温。研究表明，水淬处理后的活化渣在后续硫酸浸出中，铷和钾的浸出率分别达到99.24%和98.97%，而随炉缓慢冷却的样品因重结晶形成了稳

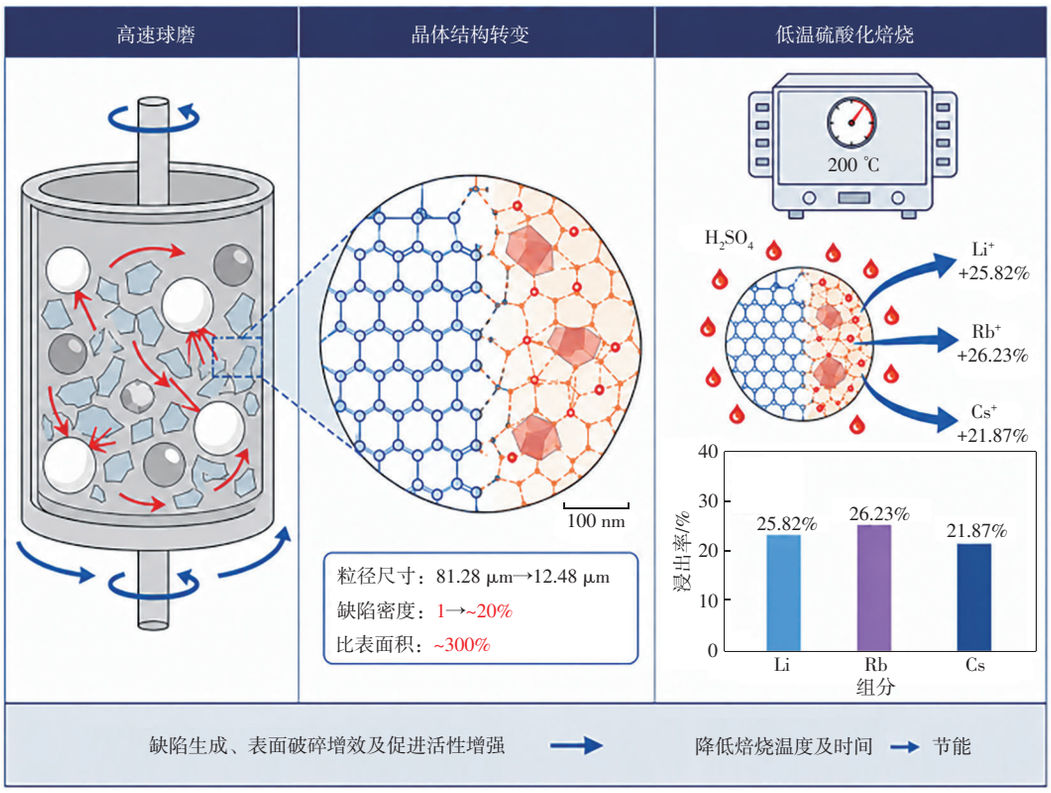


图 4　机械活化—酸浸工艺机制

Fig. 4　Mechanism of mechanical activation-acid leaching process

定的晶体相，浸出率大幅下降约 30% 以上[28]。水淬渣呈无定形特征，而炉冷渣中含有透辉石、硅灰石等结晶相。对于铁锂云母资源，采用 CaO 和 B_2O_3 复合添加剂进行热活化，可在 1 000 ℃下完成矿相转型，铷浸出率达 93.09%。B_2O_3 的加入降低了熔体的黏度和熔化温度，CaO 则有效固定了矿物中的氟，浸出液中氟含量低于 2 mg/L，解决了含氟矿物酸浸的环境污染问题[30]。该工艺核心优势在于使后续酸浸可在常压、低酸浓度和低温下进行，实现了复杂含铷矿物的绿色高效提取(图 5)。

4.3　强化辅助浸出

在酸浸提铷过程中，添加适量化学助浸剂可显著增强矿物分解效率、降低酸耗、改善浸出选择性。根据作用机理的不同，助浸剂可分为氟化物型、离子交换-氧化复合型以及绿色氧化型等类别[9-13]。以下分别论述其作用机制与研究进展。

4.3.1　氟化物助浸剂

氟化钙是典型的氟化物助浸剂。在硫酸体系中，氟化钙与硫酸反应原位生成氟化氢，后者能够强烈破坏钾长石和云母的硅铝网络骨架，使赋存于晶格中的铷离子得以释放。针对低品位铝硅酸盐型铷矿，在硫酸浓度为 1 mol/L、氟化钙用量为 0.8(质量比)、浸出温度 85 ℃的条件下，铷浸出率达到 96%[9]。氟化钙的加入还改变了浸出过程的速率控制机制：当硫酸浓度低于 5 mol/L 时，未反应颗粒表面形成的石膏层疏松多孔，浸出速率主要受化学反应控制；当硫酸浓度超过 5 mol/L 后，产物层转变为致密的硬石膏膜，浸出机制转为化学反应与产物层扩散的混合控制。通过 X 射线衍射和扫描电镜分析，证实了石膏向硬石膏的物相转变及其对扩散阻力的影响(图 6)。

4.3.2　离子交换-氧化复合助浸剂

硝酸镁是一种兼具离子交换与氧化功能的复合助浸剂。在硫酸浓度 1.5 mol/L、硝酸镁用量 0.6 g/g 黑云母、浸出温度 90 ℃的条件下，铷浸出率达到 95.5%，较单独使用该剂量硫酸时的铷浸出率提高约 28 个百分点，同时较直接浸出最优条件下的硫酸消耗量降低约 54%[14]。

为消除硝酸盐的环境危害，以过氧化氢替代硝酸根的强化体系近年来受到广泛关注。过氧化氢氧化后浸出渣表面 Fe^{3+} 含量从 48.4% 增至 58.3%，与硝酸镁体系的效果相当，但在氧化过程中不产生氮氧化物废气，环境友好性显著提升。远红外光谱分析显示，

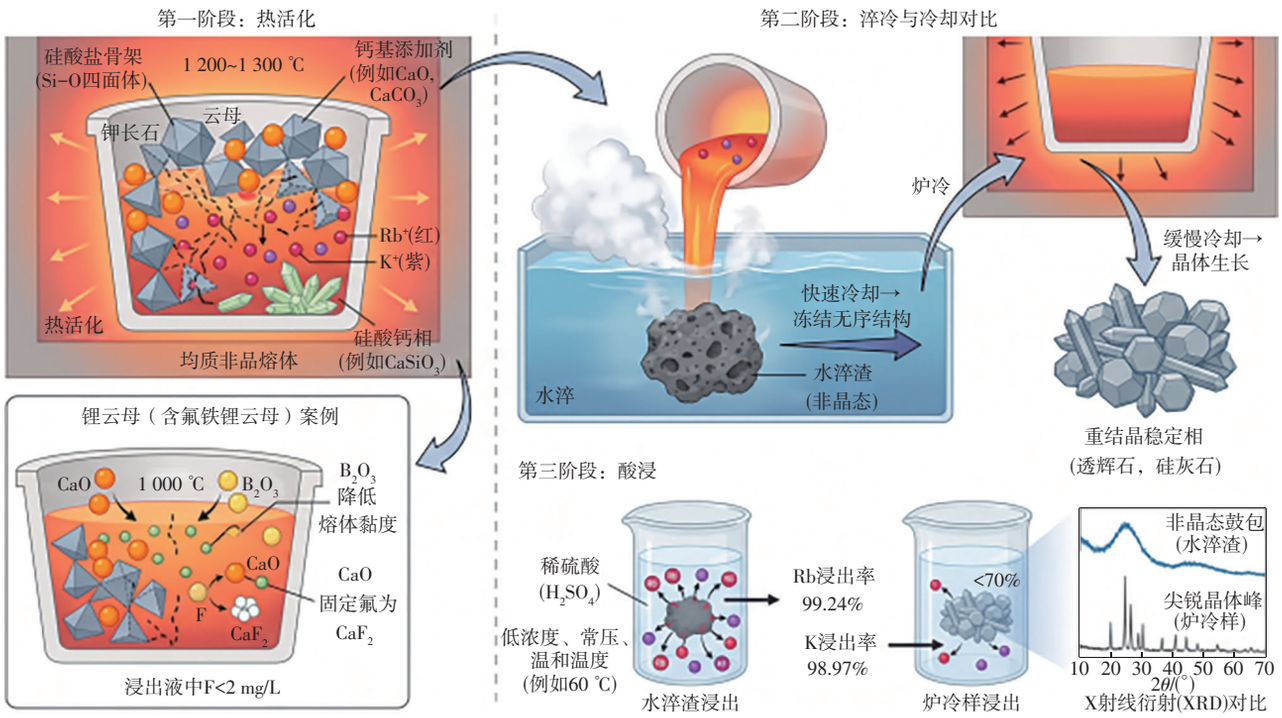


图5 热活化—水浸工艺机制

Fig. 5 Mechanism of thermal activation-leaching process

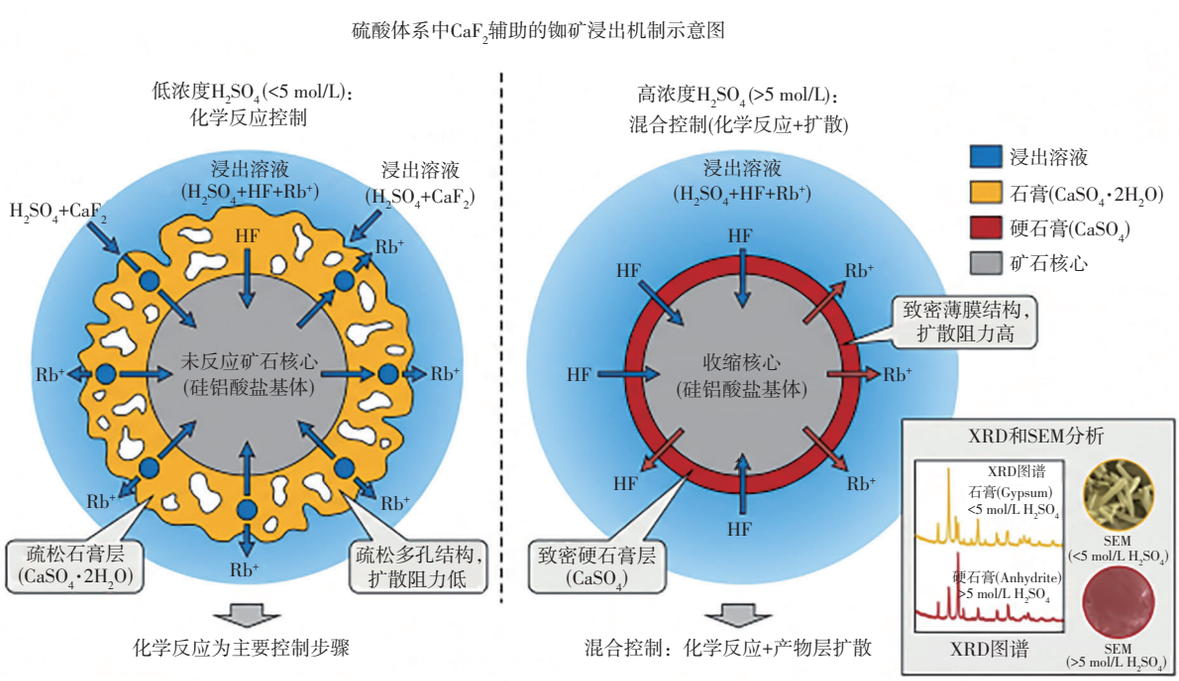


图6 H_2SO_4-CaF_2体系浸出机制

Fig. 6 Leaching mechanism of H_2SO_4-CaF_2 system

浸出后样品在79.0 cm^{-1}处出现Mg—O振动新峰，且位于90.3和63.6 cm^{-1}处的K—O和Rb—O振动峰逐渐消失，证实了镁离子和钠离子对层间钾、铷有效置换。该工艺兼具高提取率与低环境负荷，具有良好工业应用前景(图7)[14]。

5 环境挑战与发展趋势

尽管酸浸法拥有浸出效率高的显著优势，但其环境负担不容忽视。从绿色冶金的视角来看，现有酸法工艺普遍未能充分考虑矿石中钾、铝、硅等宏量元素

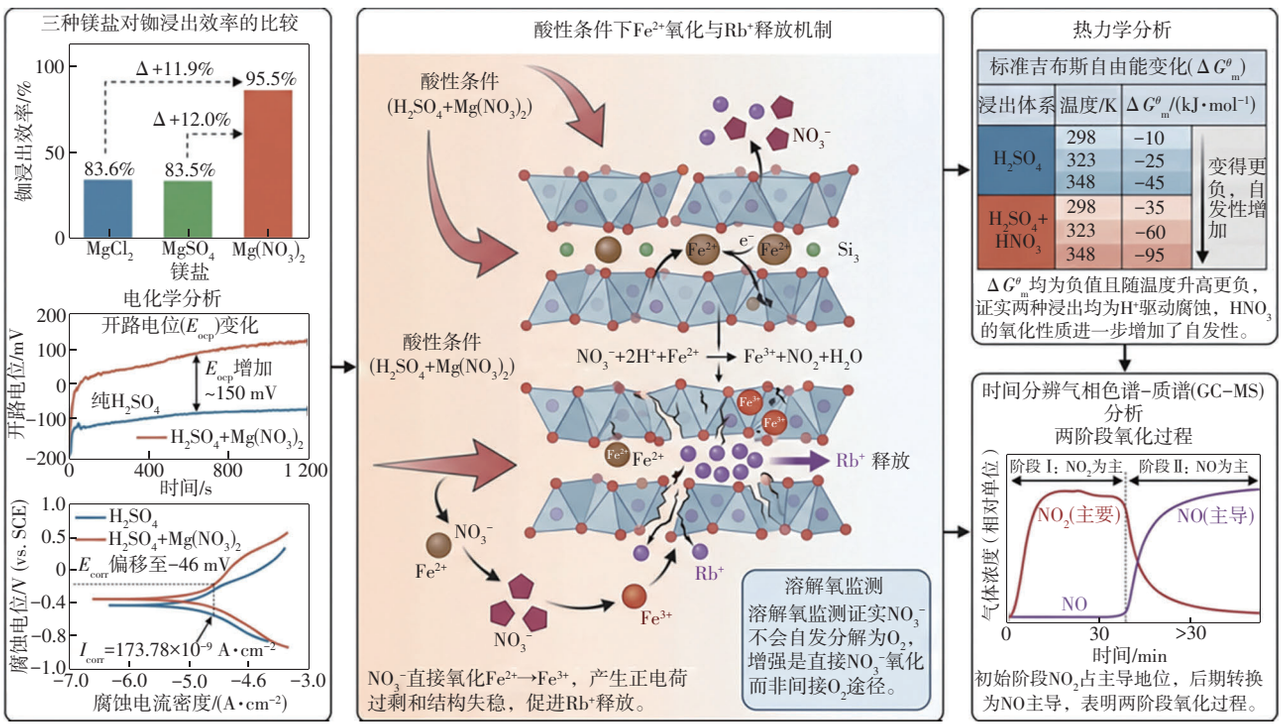


图 7　H_2SO_4-硝酸镁协同强化助浸技术模型

Fig. 7　Model of H_2SO_4-magnesium nitrate synergistic enhanced leaching technology

的资源化利用，导致资源综合利用水平偏低。与此同时，设备腐蚀、废渣堆存、高盐废水产出量大且处理困难等问题也制约着酸浸法的进一步推广[33-34]。

5.1　浸出液的净化与除杂

酸浸出液成分复杂，除目标元素铷外，通常还共存钾、钠、锂、钙、镁、铁、铝等杂质离子。铁和铝是浸出液中最主要的干扰离子，必须通过适当方法予以去除。传统的酸浸液需采取分步结晶法获取碱金属与硫酸铝的复合盐，将浸出液降温至 30～35 ℃，铷和铝以铷铝明矾形式结晶析出，沉淀率接近 100%；再经焙烧分解和水浸，可获得富铷母液，然后经过萃取或者吸附等纯化工艺即可得到高纯度铷盐[16-33]。对于机械活化—低温硫酸化焙烧工艺的锂云母浸出液含有锂、铷、铯、钾、铝等多种离子，可进一步通过溶剂萃取实现目标金属的分离[12]。对于 Na^+/Mg^{2+}-H_2O_2 强化酸浸液，由于铝的浸出效率仅为 17.1%，可大幅降低后续除铝的难度和试剂消耗[5]。因此，为了降低酸浸法的浸出液净化成本，必须考虑改进酸浸体系，源头上降低浸出液的组成与性质(图 8)。

5.2　浸出渣的绿色处理与资源化利用

酸浸过程产生的大量浸出渣若直接堆存不仅占用土地，还可能造成环境污染。因此，浸出渣的资源化利用是酸浸法绿色化转型的关键环节。复杂铷矿热活化—酸浸后的浸出渣主要成分为石膏($CaSO_4\cdot 2H_2O$ 和 $CaSO_4\cdot 0.5H_2O$)，可用于建材领域。该工艺实现了铷和钾的高效提取，浸出渣中铷和钾的含量分别低至 0.0031% 和 0.0069%[28]。锂云母机械活化—低温硫酸化焙烧后的浸出渣主要成分为 SiO_2，水浸后渣中仅剩石英相，可作为硅质原料进一步利用。铁锂云母热活化—酸浸后的浸出渣主要成分为硬石膏，组成简单，渣量仅为原矿的 110%～120%，可进一步用作建材原料[30]。在草酸焙烧工艺中，浸出渣的主要成分为二氧化硅和氧化铁、氧化铝，由于铁和铝的浸出率极低，渣中富集了这些元素，可作为潜在的二次资源进一步利用[26]。含硅浸出渣或浸出液也可进一步转化为沸石 A、硅灰石等材料，实现硅、铝等组分的资源化利用[35]。黑云母酸浸渣和废水还可用于制备磁性介孔硅材料，并用于 Pb^{2+} 等重金属离子的吸附去除(图 9)[34]。

5.3　未来发展方向

从可持续发展的角度出发，酸浸法未来的发展方向可归纳为绿色化、高选择性和高值化三个方面。在绿色化方面，以离子交换与氧化协同浸出策略为代表的浸出工艺，在保持硅酸盐骨架完整的前提下，仅需 90 ℃即可实现铷的高效浸出，Na^+/Mg^{2+}-H_2O_2 体系则为该方向提供了更清洁的技术路径[14]。相关综述亦强调了矿石和盐湖卤水提铷工艺绿色化的重要性[4]。草酸焙烧工艺利用有机酸的可分解特性，避免

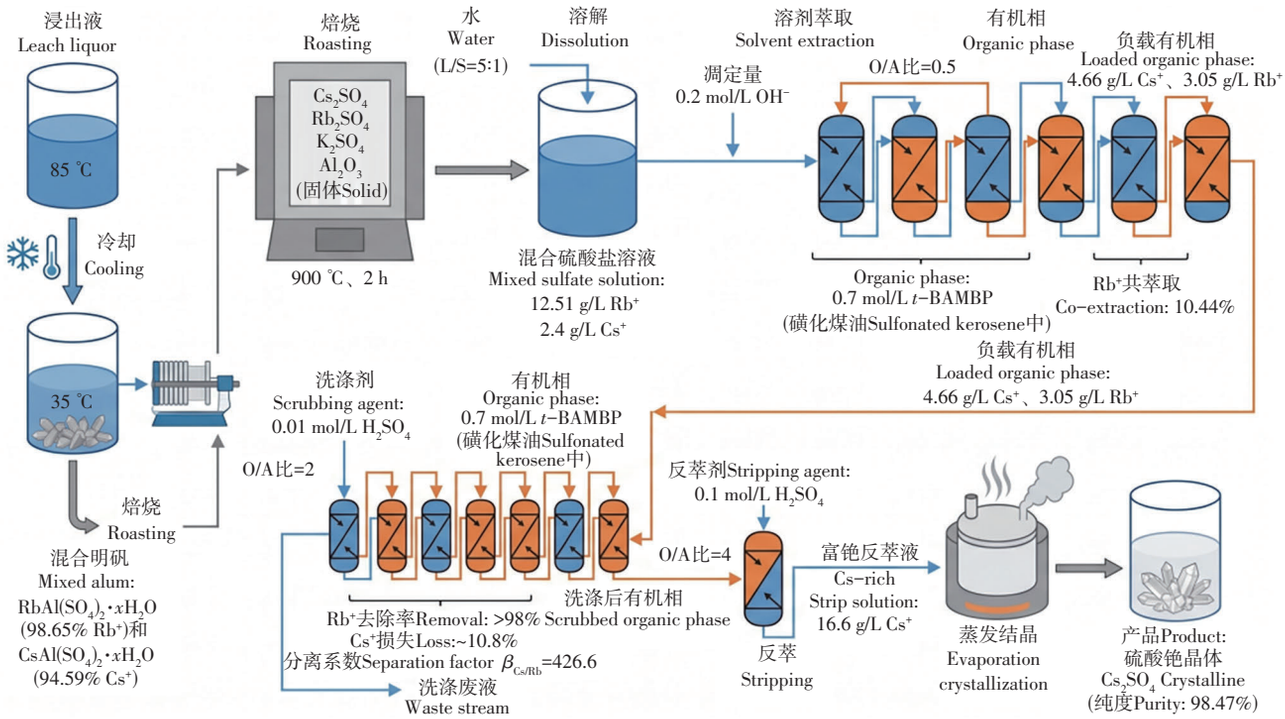


图 8　酸浸液的纯化机制

Fig. 8　Purification mechanism of acid leaching solution

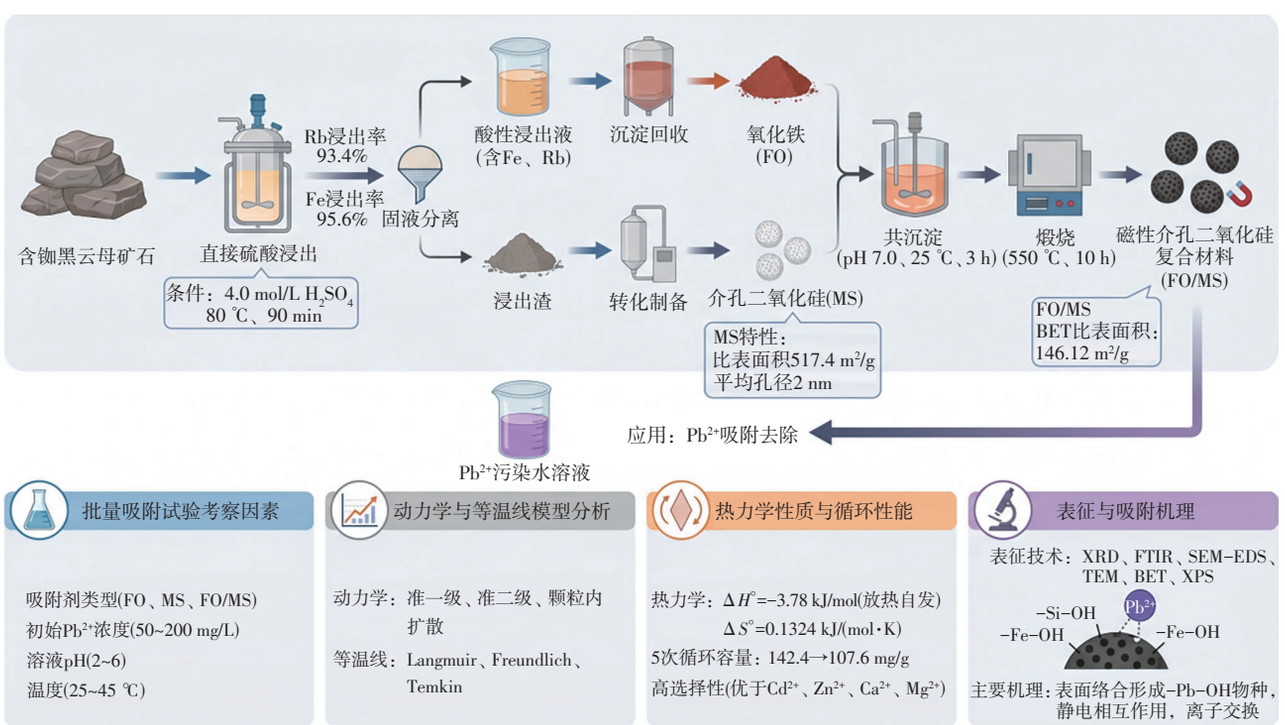


图 9　黑云母浸出渣改性制备重金属吸附剂

Fig. 9　Preparation of heavy metal adsorbents by modifying biotite leaching residue

了传统无机酸浸带来的废酸处理难题，焙烧过程产生的气体主要为二氧化碳和水，环境友好。在高选择性方面，草酸焙烧工艺通过控制焙烧温度实现了锂、铷与铁、铝的选择性分离。在高值化方面，酸浸残渣可用于制备石膏建材和固废基环境修复材料等产品，实现废渣的资源化利用[29-30]。含硅、铝浸出渣也可通过

材料化途径实现高值化转化。对于浸出液深度分离，溶剂萃取和高纯铷盐制备仍是重要发展方向[17-19]。同时，盐湖卤水提铷也应成为未来重要的拓展方向，与传统的矿石提铷相比，盐湖卤水提铷采用溶剂萃取法或离子交换法等湿法冶金技术，具有工艺流程简短、连续性强、能耗低等明显优势，更符合当前双碳目标的绿色发展理念。此外，生物浸出等温和技术在含锂、铷、铯二次资源处理中已显示一定潜力，但其在含铷硅酸盐矿物酸浸体系中的适用性仍需进一步评估(图 10)[36]。

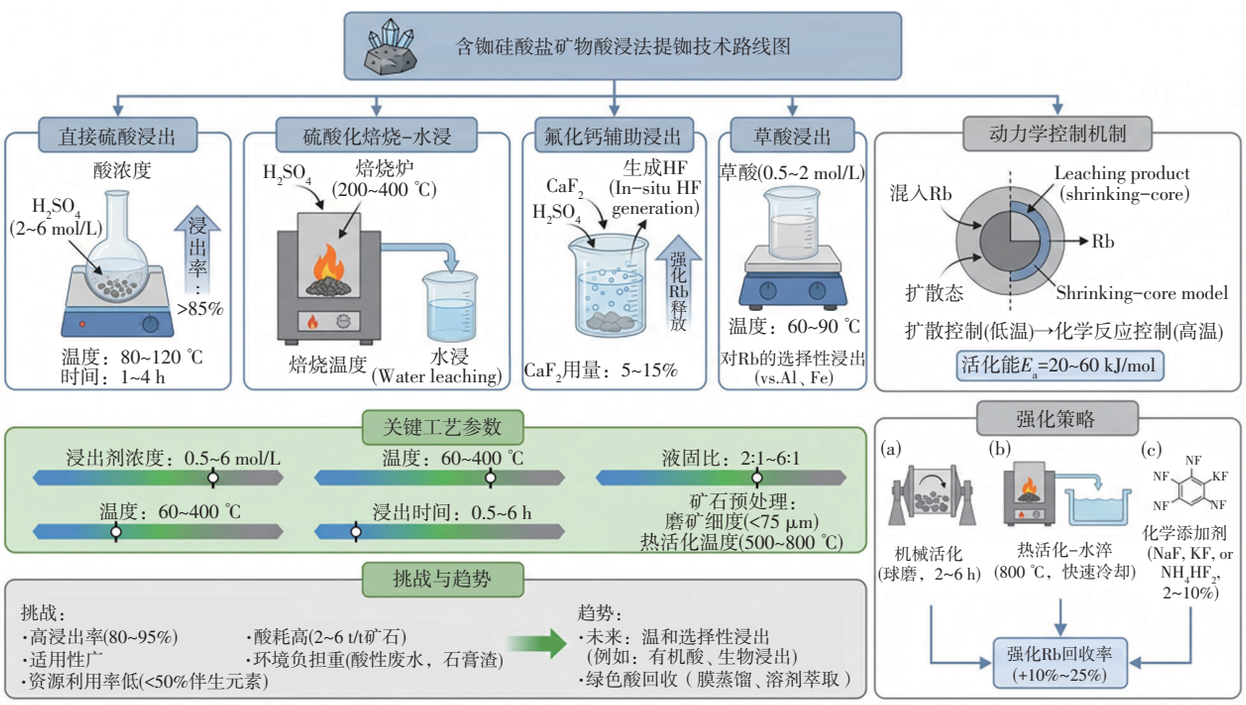


图 10　硅酸盐矿物酸浸提铷技术路线

Fig. 10　Technical route for acid extraction of rubidium from bearing silicate minerals

6　结论

1) 酸浸法是目前从含铷硅酸盐矿物中提取铷的核心技术路径之一。硫酸直接浸出、硫酸化焙烧—水浸以及草酸浸出等主流工艺路线已积累大量研究成果与工业实践经验，其中硫酸法凭借成本低廉、矿石适应性强的优势，应用最为广泛。

2) 机械活化、热活化—水淬联合处理、化学助剂辅助等强化手段可有效提升铷浸出效率与工艺经济性。热活化—水淬酸浸两步法能够在常压温和条件下实现 99% 以上的铷提取率，并显著降低酸耗，是该领域一项重要技术突破。

3) 氟化钙辅助酸浸适用于低品位铝硅酸盐型铷矿，动力学研究阐明了石膏 / 硬石膏产物层对浸出过程的影响机制；硝酸镁强化酸浸依靠电化学腐蚀与矿物结构转变实现高效提铷；Na^+/Mg^{2+}-H_2O_2 协同强化工艺在保留云母层状结构的前提下高效溶出铷；草酸焙烧这类绿色工艺为低品位含铷资源清洁利用提供了新思路。

4) 尽管现有技术取得明显进展，酸浸法仍面临资源综合利用率不高、环境负荷较重两大瓶颈。今后研究不能仅追求高铷浸出率，应构建高效、绿色、多组分综合回收的多元目标体系，在温和浸出技术、浸出 - 选择性分离一体化、浸出渣高值化利用、盐湖卤水提铷等方向持续开展研究，推动酸浸工艺向清洁、高效、可持续方向发展。

参考文献

[1] Zhou Libo, Yuan Tiechui, Li Ruidi, et al. Extraction of rubidium from Kaolin clay waste: process study[J]. Hydrometallurgy, 2015, 158: 61-67.

[2] 谢宇，冉伟，宋银博，等. 铷：资源概况、赋存特征、提取工艺与分离纯化技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分)，2026(5):955-976.
Xie Yu, Ran Wei, Song Yinbo, et al. Rubidium: a review of resource profiles, occurrence, extraction and separation technologies[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(5):955-976.

[3] Zeng Qiang, Huang Leiming, Ouyang Dongxiao, et al.

Process optimization on the extraction of rubidium from rubidium-bearing biotite[J]. Minerals Engineering, 2019, 137: 87-93.

[4] Xing Peng, Wang Chengyan, Chen Yongqiang, et al. Rubidium extraction from mineral and brine resources: a review[J]. Hydrometallurgy, 2021, 203: 105644. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105644.

[5] Song Yinbo, Han Zhengwei, Kuo Geji, et al. Green and high-efficiency sulfuric acid leaching strategy for enhanced recovery of rubidium and potassium from biotite[J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2025, 47: 102128. DOI: 10.1016/j.scp.2025.102128.

[6] Han Zhengwei, Ran Wei, Li Jing, et al. Efficient leaching of rubidium from biotite by ion exchange without destroying the lamellar crystal structure[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(24): 8822-8835.

[7] Han Zhengwei, Song Yinbo, Xie Yu, et al. Research on the migration of rubidium and mineral phase changes during sulfuric acid leaching of biotite[J]. Hydrometallurgy, 2025, 235: 106493. DOI: 10.1016/j.hydromet.2025.106493.

[8] Lv Yingwei, Xing Peng, Ma Baozhong, et al. Efficient extraction of lithium and rubidium from polylithionite via alkaline leaching combined with solvent extraction and precipitation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(38): 14462-14470.

[9] Nie Wenlin, Wen Shuming, Xian Yongjun, et al. Leaching rubidium from a low-grade rubidium-bearing aluminosilicate ore[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13: 1546-1554.

[10] Han Zhengwei, Song Yinbo, Ran Wei, et al. Efficient extraction of rubidium and the mineral phase transition studies of waste broken sericite by chlorination roasting-water leaching process[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2026, 153: 476-487.

[11] Zhang Xiufeng, Aldahri T, Tan Xiumin, et al. Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2020, 147: 107777. DOI: 10.1016/j.cep.2019.107777.

[12] Liu Yubo, Ma Baozhong, Lv Yingwei, et al. Selective recovery and efficient separation of lithium, rubidium, and cesium from lepidolite ores[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288: 120667. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120667.

[13] Song Yinbo, Han Zhengwei, Xie Yu, et al. Mechanism of oxidation enhanced extraction rubidium from biotite using magnesium nitrate in a sulfuric acid leaching process[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2025, 201: 107538. DOI: 10.1016/j.psep.2025.107538.

[14] 韩正伟. 离子交换协同氧化强化黑云母酸浸提铷工艺与机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2024.
Han Zhengwei. Study on process and mechanism of rubidium extraction from biotite by ion exchange combined with oxidation-enhanced acid leaching[D]. Changsha: Central South University, 2024.

[15] Zhang Xiufeng, Qin Zhifeng, Aldahri T, et al. Separation and recovery of cesium sulfate from the leach solution obtained in the sulfuric acid baking process of lepidolite concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2021, 199: 105537. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105537.

[16] 崔熙. 高纯氯化铷的制备研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2024.
Cui Xi. Research on Preparation of high-purity rubidium chloride[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2024.

[17] Lv Yingwei, Liu Yubo, Ma Baozhong, et al. Preferential extraction of rubidium from high concentration impurity solution by solvent extraction and preparation of high-purity rubidium salts[J]. Desalination, 2023, 545: 116162. DOI: 10.1016/j.desal.2022.116162.

[18] Jandová J, Dvořák P, Formánek J, et al. Recovery of rubidium and potassium alums from lithium-bearing minerals[J]. Hydrometallurgy, 2012, 119/120: 73-76.

[19] Zhang Xiufeng, Qin Zhifeng, 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: 43-50.

[20] 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.
Liu Dan. Study on extraction technology of rubidium from biotite in granite[D]. Changchun: Jilin University, 2014.

[21] 郭江凤, 周贺鹏, 潘文峰, 等. 含锂瓷土矿共伴生铷铯赋存特征与综合回收进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2026(3): 24-33.
Guo Jiangfeng, Zhou Hepeng, Pan Wenfeng, et al. Occurrence characteristics and comprehensive recovery progress of associated Rb-Cs in lithium-bearing porcelain clay ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2026(3): 24-33.

[22] Wang Jinliang, Hu Huazhou, Ji Boren. Selective extraction

of Li, Rb, and Cs and precipitation of lithium carbonate directly from lithium porcelain stone[J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2020, 61(2): 143-152.

[23] 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.

[24] Zhang Xiufeng, Chen Zhichao, Rohani S, et al. Simultaneous extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite via roasting with iron(Ⅱ)sulfate followed by water leaching[J]. Hydrometallurgy, 2022, 208: 105820. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105820.

[25] 邢鹏. 花岗岩型铷矿资源综合利用的基础研究[D]. 北京：北京科技大学, 2020.
Xing Peng. Basic research on comprehensive utilization of granite-type rubidium ore resources[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.

[26] Xie Yu, Han Zhengwei, Liu Cheng, et al. Selective recovery of lithium and rubidium from low-grade biotite by oxalic acid based on mineral phase reconstruction under low temperature roasting[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2026, 14(2): 121623. DOI: 10.1016/j.jece.2026.121623.

[27] Chen Wulin, Xie Boyi, Chen Qing, et al. Comprehensive extraction of valuable metals from lepidolite by mechanical activation and low temperature sulfation roasting[J]. Results in Engineering, 2026, 29: 108487. DOI: 10.1016/j.rineng.2025.108487.

[28] Liu Lei, Ma Baozhong, Zhang Quankuang, et al. Extracting rubidium and potassium from complex rubidium ore: process optimization and leaching kinetics[J]. Journal of Central South University, 2023, 30(7): 2179-2192.

[29] Liu Yubo, Ma Baozhong, Lv Yingwei, et al. Thorough extraction of lithium and rubidium from lepidolite via thermal activation and acid leaching[J]. Minerals Engineering, 2022, 178: 107407. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107407.

[30] Zhong Shuiping, Liang Donghui, Weng Wei, et al. Efficient extraction of Li and Rb from zinnwaldite via thermal activation and acid leaching[J]. Minerals Engineering, 2024, 216: 108898. DOI: 10.1016/j.mineng.2024.108898.

[31] Xing Peng, Wang Chengyan, Wang Ling, et al. Clean and efficient process for the extraction of rubidium from granitic rubidium ore[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 196: 64-73.

[32] Xing Peng, Wang Chengyan, Ma Baozhong, 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.

[33] Zhou Han, Li Feng, Zhang Hui, et al. An integrated process including Rb leaching from rubidium-bearing polymetallic ore and calcium removing from leachate[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2023, 40(5): 1729-1736.

[34] Liang Yuting, Han Zhengwei, Zeng Qiang, et al. Effective removal of Pb^{2+} from aqueous solution using magnetic mesoporous silica prepared by rubidium-containing biotite leaching residues and wastewater[J]. Water, 2022, 14(17): 2652. DOI: 10.3390/w14172652.

[35] Zhang Quankuang, Ma Baozhong, Wang Chengyan, et al. Comprehensive utilization of complex rubidium ore resources: mineral dissociation and selective leaching of rubidium and potassium[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023, 30(5): 857-867.

[36] Ertan B. The bioleaching of boron waste for lithium, rubidium, and cesium extraction using bacillus licheniformis[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2025, 11(4): 4272-4283.

（本文编辑　刘水红）