



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108330298 A

(43)申请公布日 2018.07.27

(21)申请号 201810151171.2

C22B 3/04(2006.01)

(22)申请日 2018.02.14

C22B 1/06(2006.01)

(71)申请人 中南大学

C22B 1/08(2006.01)

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

C22B 3/44(2006.01)

申请人 宜春市锂矿产业研究院有限责任公司

C01D 5/00(2006.01)

(72)发明人 钟宏 雷祖伟 王帅 曹占芳  
刘体煌 周梓楠 高鹏

(74)专利代理机构 北京旭路知识产权代理有限公司 11567

代理人 董媛

(51)Int.Cl.

C22B 26/12(2006.01)

C22B 26/10(2006.01)

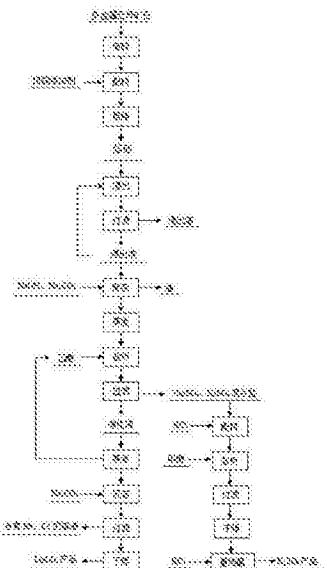
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种从多金属云母矿石中提取铷、铯、锂、钾的方法

(57)摘要

本发明公开了一种从多金属云母矿石中提取铷、铯、锂、钾的方法，包括：S1、所述多金属云母矿石和作为焙烧添加剂的钠盐、钾盐或钙盐中两种以上盐混合均匀后焙烧，粉碎，得到焙砂；S2、在所述焙砂中加入水进行浸出，得到浸出液；S3、所述浸出液经过除杂、浓缩、盐析处理得到Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐及净化液；S4、在所述净化液中加入Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，再经过过滤、洗涤、干燥得到Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及含有Rb<sup>+</sup>与Cs<sup>+</sup>的溶液。该方法对环境友好且实现了多金属云母矿石资源的综合利用。



1. 一种从多金属云母矿石中提取铷、铯、锂、钾的方法，其特征在于，包括：
  - S1、所述多金属云母矿石和作为焙烧添加剂的钠盐、钾盐或钙盐中两种以上盐混合均匀后焙烧，粉碎，得到焙砂；
    - S2、在所述焙砂中加入水进行浸出，得到浸出液；    - S3、所述浸出液经过除杂、浓缩、盐析处理得到Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐及净化液；    - S4、在所述净化液中加入Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，再经过过滤、洗涤、干燥得到Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及含有Rb<sup>+</sup>与Cs<sup>+</sup>的溶液。
2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：在步骤S1中，所述焙烧添加剂中的所述钠盐包括NaCl和/或Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，所述钾盐包括KC1，所述钙盐包括CaCl<sub>2</sub>和/或CaSO<sub>4</sub>。
3. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：在步骤S1中，所述焙烧添加剂包括NaCl与CaSO<sub>4</sub>混合盐、或CaCl<sub>2</sub>与Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐。
4. 根据权利要求3所述的方法，其特征在于：在步骤S1中，所述多金属云母矿石和所述NaCl与CaSO<sub>4</sub>混合盐的质量比包括1:0.3~1:1.2，优选的所述质量比包括1:0.5~1:1.2；和/或所述焙烧的温度包括780℃~1000℃，优选的所述焙烧的温度包括830~930℃；和/或所述焙烧的时间包括15~90分钟，优选的所述焙烧的时间为30~90分钟。
5. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：在步骤S1中，所述多金属云母矿石包括含Li<sub>2</sub>O为1%~5%，Rb<sub>2</sub>O为0.1%~1%，Cs<sub>2</sub>O为0.1%~1%，K<sub>2</sub>O为2%~5%的多金属云母矿石。
6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：在步骤S2中，所述水与所述焙砂的液固质量比为1:1~4:1，优选的所述水与所述焙砂的液固质量比为2:1；和/或所述浸出的温度包括30~80℃；和/或所述浸出的时间包括2~30分钟，优选的所述浸出的时间包括15~30分钟。
7. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：在步骤S3中，所述除杂包括：添加质量分数为5%~30%的NaOH调整所述浸出液的pH值至10~12，反应5~90分钟之后过滤，得到去除Mg<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>的浸出液；和/或所述盐析包括：向浓缩后的浸出液中添加乙醇，之后过滤，得到所述Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐，所述浓缩后的浸出液与所述乙醇质量比为1:0.05~1:0.2；和/或在步骤S3中，还包括向所述去除Mg<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>的浸出液中以Ca<sup>2+</sup>与Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的质量比为1:1~1:1.5添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，控制温度为30~80℃，反应5~60分钟以去除Ca<sup>2+</sup>。
8. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：还包括在步骤S3中将所得的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐重结晶处理，包括：按所述Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐中Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与KC1物质的量之比为1:1~1:3添加KC1配制成饱和溶液，加甲醇盐析，得到盐析物；将所述盐析物按所述Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐中K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的总物质的量与KC1物质的量之比为1:1~1:3添加KC1，在50~90℃条件下配制成饱和溶液，静置重结晶，得到K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>晶体。
9. 根据权利要求3所述的方法，其特征在于：在步骤S4中，所述Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的质量浓度为10%~25%，其中所述净化液中的Li<sup>+</sup>与所述Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的物质的量之比为1:0.5~1:1，反应温度为60~95℃，反应时间为5~30分钟。
10. 一种采用权利要求1-9任一所述的方法制备的所述含有Rb<sup>+</sup>与Cs<sup>+</sup>的溶液在生成铷盐和/或铯盐的应用。

## 一种从多金属云母矿石中提取铷、铯、锂、钾的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及矿物加工领域,特别是涉及一种从多金属云母矿石中提取铷、铯、锂、钾的方法。

### 背景技术

[0002] 铷、铯是典型的稀有分散元素,具有独特的性质。铯、铷极少有独立的矿床,通常都与多金属云母矿石伴生,难于分离。锂是重要的金属元素,在能源、化工、电子、医药等领域均有广泛的应用。硫酸钾是一种优良的钾肥,特别适用于忌氯农作物,中国每年需进口硫酸钾约50万吨。因此,对多金属云母矿石中铷、铯、锂、钾的分离提取技术的研究具有重要的意义。目前,从多金属云母矿石中提取锂等元素的方法主要有石灰焙烧法、压煮法、硫酸法等。

[0003] 石灰石焙烧法即按一定的质量比将石灰石与含锂矿物混匀,并在一定的矿浆浓度的条件下湿式球磨至细颗粒状后,将浓度增稠,加入添加剂,在高温下烧结一定时间,加水浸出,过滤,得到锂浸出液,再除杂净化得氢氧化锂溶液,最后浓缩结晶或碳化得到锂产品。缺点是浸出液中锂含量低,物料流通量很大,能耗大,回收率较低;在工艺方面也有缺陷:除铝效果不好;蒸发效率低;蒸发耗能大;重结晶法处理粗晶工时长且易堵塞管道。

[0004] 压煮法是将多金属云母矿石在回转窑内高温脱氟焙烧,然后加氯化钠、碳酸钠或氢氧化钠在一定的温度下压煮一定时间,浸出液经净化浓缩,再用纯碱如碳酸钠处理,得到碳酸锂。现有的从多金属云母矿石中提锂制备碳酸锂的方法,主要步骤为:高温焙烧脱氟,磨细,压煮:将磨好的多金属云母矿石、氧化钙、钠盐投到高压反应釜内进行压煮,不断搅拌的状态下使多金属云母矿石分解、将其中的碱金属进行离子交换变成盐溶出,再经过除杂,浓缩冷冻析钠,最后往析钠母液通入CO<sub>2</sub>沉淀碳酸锂。缺点是锂回收率较低,压煮浸出要在高温高压下进行,操作要求较高,且生产时要CO<sub>2</sub>气体再生系统,增加了生产成本。

[0005] 硫酸法是将多金属云母矿石粉和硫酸在相对较低的温度下反应,生成硫酸铷、铯、锂、钾、钙、镁盐,经净化除钙、镁,分离钾、铷、铯盐后硫酸锂溶液和碳酸钠反应生成碳酸锂沉淀。现有的硫酸焙烧法多金属云母矿石制备碳酸锂的方法,主要工艺流程为:焙烧脱氟;冷却磨细;调浆;低温焙烧;浸出分离;除杂;浓缩;冷冻;碳化沉锂得到碳酸锂产品。现有的利用多金属云母矿石制备碳酸锂的云母处理工艺,主要步骤为:将多金属云母矿石一稀硫酸按一定比例在高温常压下投入但反应釜中反应,再经过烘干,焙烧,浸出,冷却结晶,除杂,浓缩,沉锂最后制得碳酸锂产品。缺点是硫酸用量大,且焙烧时会产生酸雾,造成大气污染,且易使设备腐蚀严重。除此之外,硫酸法处理多金属云母矿石在破坏原有的矿相结构的同时,会将锂、钾、铯释放出来,后续需要消耗大量的碱中和过量的硫酸。

### 发明内容

[0006] 为了解决上述多金属云母矿石综合利用率低且对环境不友好的技术问题,本发明提出一种从多金属云母矿石中提取铷、铯、锂、钾的方法。

[0007] 本发明的技术问题通过以下的技术方案予以解决:

- [0008] 一种从多金属云母矿石中提取铷、铯、锂、钾的方法,包括:
- [0009] S1、所述多金属云母矿石和作为焙烧添加剂的钠盐、钾盐或钙盐中两种以上盐混合均匀后焙烧,粉碎,得到焙砂;
- [0010] S2、在所述焙砂中加入水进行浸出,得到浸出液;
- [0011] S3、所述浸出液经过除杂、浓缩、盐析处理得到 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 混合盐及净化液;
- [0012] S4、在所述净化液中加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,再经过过滤、洗涤、干燥得到 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 及含有 $\text{Rb}^+$ 与 $\text{Cs}^+$ 的溶液。
- [0013] 优选地,在步骤S1中,所述焙烧添加剂中的所述钠盐包括 $\text{NaCl}$ 和/或 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,所述钾盐包括 $\text{KCl}$ ,所述钙盐包括 $\text{CaCl}_2$ 和/或 $\text{CaSO}_4$ 。
- [0014] 优选地,在步骤S1中,所述焙烧添加剂包括 $\text{NaCl}$ 与 $\text{CaSO}_4$ 混合盐、或 $\text{CaCl}_2$ 与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合盐。
- [0015] 优选地,在步骤S1中,所述多金属云母矿石和所述 $\text{NaCl}$ 与 $\text{CaSO}_4$ 混合盐的质量比包括1:0.3~1:1.2,优选的所述质量比包括1:0.5~1:1.2;和/或所述焙烧的温度包括780℃~1000℃,优选的所述焙烧的温度包括830~930℃;和/或所述焙烧的时间包括15~90分钟,优选的所述焙烧的时间为30~90分钟。
- [0016] 优选地,在步骤S1中,所述多金属云母矿石包括含 $\text{Li}_2\text{O}$ 为1%~5%, $\text{Rb}_2\text{O}$ 为0.1%~1%, $\text{Cs}_2\text{O}$ 为0.1%~1%, $\text{K}_2\text{O}$ 为2%~5%的多金属云母矿石。
- [0017] 优选地,在步骤S2中,所述水与所述焙砂的液固质量比为1:1~4:1,优选的所述水与所述焙砂的液固质量比为2:1;和/或所述浸出的温度包括30~80℃;和/或所述浸出的时间包括2~30分钟,优选的所述浸出的时间包括15~30分钟。
- [0018] 进一步地,在步骤S3中,所述除杂包括:添加质量分数为5%~30%的 $\text{NaOH}$ 调整所述浸出液的pH值至10~12,反应5~90分钟之后过滤,得到去除 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 的浸出液;和/或所述盐析包括:向浓缩后的浸出液中添加乙醇,之后过滤,得到所述 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 混合盐,所述浓缩后的浸出液与所述乙醇质量比为1:0.05~1:0.2。
- [0019] 更进一步地,在步骤S3中,还包括向所述去除 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 的浸出液中以 $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的质量比为1:1~1:1.5添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,控制温度为30~80℃,反应5~60分钟以去除 $\text{Ca}^{2+}$ 。
- [0020] 进一步地,还包括在步骤S3中将所得的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 混合盐重结晶处理,包括:按所述 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 混合盐中 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{KCl}$ 物质的量之比为1:1~1:3添加 $\text{KCl}$ 配制成饱和溶液,加甲醇盐析,得到盐析物;将所述盐析物按所述 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 混合盐中 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的总物质的量与 $\text{KCl}$ 物质的量之比为1:1~1:3添加 $\text{KCl}$ ,在50~90℃条件下配制成饱和溶液,静置重结晶,得到 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 晶体。
- [0021] 优选地,在步骤S4中,所述 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的质量浓度为10%~25%,其中所述净化液中的 $\text{Li}^+$ 与所述 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的物质的量之比为1:0.5~1:1,反应温度为60~95℃,反应时间为5~30分钟。
- [0022] 本发明还提出了一种采用上述任一所述的方法制备的含有所述 $\text{Rb}^+$ 与 $\text{Cs}^+$ 的溶液在生成铷盐和/或铯盐的应用。可采用t-BAMAP为萃取剂,以碘化煤油、二甲苯、二乙苯中的一种或几种为稀释剂,以盐酸、硫酸、二氧化碳等为反萃剂,制备铷铯盐。本发明中的t-BAMAP为4-叔丁基-2-( $\alpha$ -甲基苄基)苯酚。
- [0023] 本发明与现有技术对比的有益效果包括:本发明采用多金属云母矿石提取铷、铯、

锂、钾的方法,添加的钠盐、钾盐、钙盐中的两种以上盐与多金属云母矿石中的有价金属一起焙烧,发生了离子交换反应,焙烧过程无氯化氢、二氧化硫等酸性气体产生;采用水为浸出剂,没有添加酸或碱,减少了设备腐蚀,对环境友好;在浸出液经过除杂、浓缩、盐析处理得到Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐之后,继续向净化液中加入Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,再经过过滤、洗涤、干燥得到Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及含有Rb<sup>+</sup>与Cs<sup>+</sup>的溶液,在制备Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>产品的同时制备Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐,获得的最终浸出液高含Rb<sup>+</sup>与Cs<sup>+</sup>,该浸出液可用于提取铷盐及铯盐,实现了多金属云母矿石资源的综合利用。

[0024] 其他有益效果包括:

[0025] 1、铷、铯、锂的浸出率高:焙烧过程中,焙烧添加剂与矿石中的金属元素发生离子交换作用,破坏矿石的晶格结构,解除了脉石对铷、铯、锂的包裹。采用钠盐与钙盐为组合焙烧添加剂,有利于破坏矿石中的多种晶格结构,从而实现铷、铯、锂的高效提取。在某些优选的方案中,铷、铯、锂的浸出率均可超过90%,同时将云母矿石中钾长石中的钾浸出。

[0026] 2、净化过程废渣量减少:由于浸出过程采用水浸,浸出液中杂质离子较少,除杂过程中产生的渣量非常少,且废渣中不含危险性物质,整个工艺过程物料流通量低,大幅减少了设备、场地和人力的投入,节省了生产成本。

[0027] 3、获得了高纯度的K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>晶体:将Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐进行重结晶处理,通过两次添加一定量的KCl,获得了纯度为95%的K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>晶体。

## 附图说明

[0028] 图1是本发明具体实施方式中从多金属云母矿石中提取铷、铯、锂、钾的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明做进一步描述,本发明可以按发明内容的任一方式实施,这些实施例的给出绝不是限制本发明。

[0030] 需要说明的是,本具体实施方式中的多金属云母矿石是指含有多种有价金属的云母矿石,多金属云母矿石通常包括含Li<sub>2</sub>O为1%~5%,Rb<sub>2</sub>O为0.1%~1%,Cs<sub>2</sub>O为0.1%~1%,K<sub>2</sub>O为2%~5%的多金属云母矿石。

[0031] 实施例中使用多金属云母矿石的主要成分和含量(%)如表1所示。

[0032] 表1

[0033]

组分	Li <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	其他
含量	1.36	0.42	0.46	66.18	16.95	3.72	2.61	8.3

[0034] 实施例1

[0035] 将多金属云母矿石与不同焙烧添加剂(NaCl、CaCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>、NaCl与CaSO<sub>4</sub>混合盐、或CaCl<sub>2</sub>与Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐)按质量比为1:1混合均匀,其中焙烧添加剂NaCl、CaSO<sub>4</sub>混合盐中NaCl与CaSO<sub>4</sub>的质量比为1:1,焙烧添加剂NaCl、CaSO<sub>4</sub>混合盐中CaCl<sub>2</sub>与Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的质量比为1:1。置于880℃的焙烧炉中反应45分钟,待反应完全后取出,降至常温,粉碎,按液固质量比3:1添加水进行浸出,浸出温度为70℃,浸出时间为20分钟,机械搅拌频率为250r/分钟,

过滤,得到含铷、铯、锂、钾盐的浸出液,锂、铷、铯的浸出率如表2所示。由表2可见,以NaCl与CaSO<sub>4</sub>或CaCl<sub>2</sub>与Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为焙烧添加剂,铷、铯、锂的浸出率明显高于单一使用其中某一种焙烧添加剂。对焙烧过程中的产生的气体进行检测表明,以NaCl为焙烧添加剂时,气体中有氯化氢;而采用其他焙烧添加剂,则未有氯化氢气体逸出。当以焙烧添加剂为NaCl与CaSO<sub>4</sub>时,没有氯化氢气体逸出的原因可能是氯化钠用量相对较少,产生的氯化氢与矿石中的碱金属发生了反应。

[0036] 表2不同焙烧添加剂对浸出率影响结果

[0037]

焙烧添加剂种类	浸出率/%		
	Li	Rb	Cs
NaCl	68.12	80.00	76.21
CaCl <sub>2</sub>	76.81	87.74	92.43
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	89.50	2.11	5.43
CaSO <sub>4</sub>	59.48	35.56	51.43
NaCl、CaSO <sub>4</sub>	94.71	87.79	91.81
CaCl <sub>2</sub> 、Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	88.62	87.74	91.62

[0038] 实施例2

[0039] 将多金属云母矿石与焙烧添加剂NaCl、CaSO<sub>4</sub>混合盐按不同质量比(1:0.3~1:1.2)混合均匀,焙烧添加剂中NaCl与CaSO<sub>4</sub>质量比为1:1,置于880℃的焙烧炉中反应45分钟,待反应完全后取出,降至常温,粉碎,按液固质量比3:1添加水进行浸出,浸出温度为70℃,浸出时间为20分钟,机械搅拌频率为250r/分钟,过滤,得到含铷、铯、锂、钾盐的浸出液,锂、铷、铯的浸出率如表3所示。由表3可见,当多金属云母矿石与焙烧添加剂质量比为1:0.5时,锂、铷、铯的浸出率均已超过80%,当质量比为1:0.7时,锂、铯浸出率大于90%,铷浸出率接近90%。

[0040] 表3多金属云母矿石与焙烧添加剂不同质量比对浸出率影响结果

[0041]

多金属云母矿石: 焙烧添加剂	浸出率/%		
	Li	Rb	Cs
1:0.3	88.72	66.78	83.77
1:0.5	90.96	85.56	88.93
1:0.7	92.65	89.12	90.85
1:1	93.51	85.81	92.32
1:1.2	93.87	86.44	92.67

[0042] 实施例3

[0043] 将多金属云母矿石与焙烧添加剂NaCl、CaSO<sub>4</sub>混合盐按质量比为1:0.7混合均匀,焙烧添加剂中NaCl与CaSO<sub>4</sub>质量比为1:1,置于不同温度的焙烧炉中反应45分钟,待反应完

全后取出,降至常温,粉碎,按液固质量比3:1添加水进行浸出,浸出温度为70℃,浸出时间为20分钟,机械搅拌频率为250r/分钟,过滤,得到含铷、铯、锂、钾盐的浸出液,锂、铷、铯的浸出率如表4所示。由表4可见,焙烧温度于830~930℃之间锂、铷、铯的浸出率均大于80%,可操作温度区间大,当焙烧温度为880℃时,锂、铷、铯浸出率均大于90%。

[0044] 表4不同焙烧温度对浸出率的影响结果

[0045]

焙烧温度/℃	浸出率/%		
	Li	Rb	Cs
780	88.26	71.43	79.35
830	90.46	85.95	88.26
880	93.23	91.22	92.38
930	94.12	84.76	87.39
1000	94.55	71.43	79.37

[0046] 实施例4

[0047] 将多金属云母矿石与焙烧添加剂NaCl、CaSO<sub>4</sub>混合盐按质量比为1:0.7混合均匀,焙烧添加剂中NaCl与CaSO<sub>4</sub>质量比为1:2,置于880℃的焙烧炉中反应不同时间,待反应完全后取出,降至常温,粉碎,按液固质量比3:1添加水进行浸出,浸出温度为70℃,浸出时间为20分钟,机械搅拌频率为250r/分钟,过滤,得到含铷、铯、锂、钾盐的浸出液,锂、铷、铯的浸出率如表5所示。由表5可见,当焙烧时间大于30分钟后,锂、铷、铯浸出率均大于90%。

[0048] 表5不同焙烧时间对浸出率的影响结果

[0049]

焙烧时间/分钟	浸出率/%		
	Li	Rb	Cs
15	90.99	85.71	88.63
30	91.65	90.33	91.22
45	93.78	92.03	92.61
60	94.46	90.62	91.42
90	94.71	91.12	92.44

[0050] 实施例5

[0051] 将多金属云母矿石与焙烧添加剂NaCl、CaSO<sub>4</sub>混合盐按质量比为1:0.7混合均匀,焙烧添加剂中NaCl与CaSO<sub>4</sub>质量比为1:2,置于880℃的焙烧炉中反应45分钟,待反应完全后取出,降至常温,粉碎,按液固质量比3:1添加水进行浸出,浸出温度为70℃,取不同浸出时间,机械搅拌频率为250r/分钟,过滤,得到含铷、铯、锂、钾盐的浸出液,锂、铷、铯的浸出率如表6所示。由表6可见,当浸出时间大于15分钟后,锂、铷、铯的浸出率均大于90%。

[0052] 表6不同浸出时间对浸出率的影响结果

[0053]

浸出时间/分钟	浸出率/%		
	Li	Rb	Cs
2	75.24	55.34	66.79
5	86.89	70.49	81.23
10	90.22	85.82	90.34
15	93.43	91.22	90.67
30	93.61	91.16	91.19

[0054] 实施例6

[0055] 将多金属云母矿石与焙烧添加剂NaCl、CaSO<sub>4</sub>混合盐按质量比为1:0.7混合均匀，焙烧添加剂中NaCl与CaSO<sub>4</sub>质量比为1:2，置于880℃的焙烧炉中反应45分钟，待反应完全后取出，降至常温，粉碎，按不同液固质量比添加水进行浸出，浸出温度为70℃，浸出时间为15分钟，机械搅拌频率为250r/分钟，过滤，得到含铷、铯、锂、钾盐的浸出液，锂、铷、铯的浸出率如表7所示。由表7可见，当液固比等于2:1时，锂、铯的浸出率大于90%，铷的浸出率接近于90%，之后三者浸出率均大于90%。

[0056] 表7不同液固比对浸出率的影响结果

[0057]

液固质量比	浸出率/%		
	Li	Rb	Cs
1:1	81.34	77.95	80.56
2:1	91.45	89.57	90.14
3:1	93.83	91.22	92.11
4:1	93.75	91.43	92.35

[0058] 实施例7

[0059] 将多金属云母矿石、NaCl、CaSO<sub>4</sub>按质量比为1.00:0.23:0.46混合均匀，置于880℃的焙烧炉中反应45分钟，待反应完全后取出，降至常温，粉碎，按液固质量比3:1添加水进行浸出，浸出温度为70℃，浸出时间为20分钟，机械搅拌频率为：250r/分钟，过滤，得到含铷、铯、锂、钾盐的浸出液，锂、铷、铯的浸出率分别为93.77%、91.12%、92.81%。

[0060] 取上述浸出液，在机械搅拌(250r/分钟)的条件下逐滴滴加质量分数为5%的NaOH溶液至pH值为11，反应60分钟，过滤。再向滤液中按物质的量比Ca<sup>2+</sup>:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=1:1.1添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>固体，反应温度为60℃，反应时间为15分钟，过滤。取上一步滤液浓缩至刚好出现沉淀，在机械搅拌(250r/分钟)的条件下按质量比浓缩液:乙醇=1:0.1逐滴滴加乙醇至浓缩液中，待反应完全后过滤，得到固体为Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐，滤液为含较高浓度的锂、铷、铯溶液。

[0061] 将得到的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐按其中Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>物质的量与KCl物质的量之比为1:1.6添加KCl配制成饱和溶液,在搅拌的条件下,按饱和溶液的体积分数50%逐滴滴加甲醇,反应60分钟,过滤,烘干。再将烘干的盐析物在90℃下,按K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>总物质的量与KCl物质的量之比为1:1.2添加KCl配制成饱和溶液,于5℃的环境下静置,重结晶,得到纯度为85.12%的K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>产品。

[0062] 取上述滤液,蒸馏回收乙醇用于上一步操作,然后在机械搅拌(250r/分钟)的条件下按物质的量比Li<sup>+</sup>:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=1:0.55逐滴滴加质量分数为20%的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液,反应温度为90℃,反应时间为10分钟,待反应完全后过滤,得到纯度为96.64%的Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>产品和含有较高浓度的Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>溶液,可作为提取铷盐、铯盐的原料液。

#### [0063] 实施例8

[0064] 将多金属云母矿石、CaCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>按质量比为1:0.55:0.45混合均匀,置于900℃的焙烧炉中反应60分钟,待反应完全后取出,降至常温,粉碎,按液固质量比2:1添加水进行浸出,浸出温度为60℃,浸出时间为15分钟,机械搅拌频率为:200r/分钟,过滤,得到含铷、铯、锂、钾盐的浸出液,锂、铷、铯的浸出率分别为92.71%、93.77%、94.70%。

[0065] 取上述浸出液,在机械搅拌(200r/分钟)的条件下逐滴滴加质量分数为10%的NaOH溶液至pH值为12,反应90分钟,过滤。再向滤液中按物质的量比Ca<sup>2+</sup>:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=1:1.2添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>固体,反应温度为60℃,反应时间为15分钟,过滤。取上一步滤液浓缩至刚好出现沉淀,在机械搅拌(200r/分钟)的条件下按质量比浓缩液:乙醇=1:0.08逐滴滴加乙醇至浓缩液中,待反应完全后过滤,得到固体为Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐,滤液为含较高浓度的锂、铷、铯溶液。

[0066] 将得到的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐按其中Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>物质的量与KCl物质的量之比为1:2.4添加KCl配制成饱和溶液,在搅拌的条件下,按饱和溶液的体积分数60%逐滴滴加甲醇,反应60分钟,过滤,烘干。再将烘干的盐析物在90℃下,按K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>总物质的量与KCl物质的量之比为1:2添加KCl配制成饱和溶液,于5℃的环境下静置,重结晶,得到纯度为88.59%的K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>粗产品,将粗产品再次重结晶得到纯度大于95%的K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>产品。

[0067] 取上述滤液,在机械搅拌(200r/分钟)的条件下按物质的量比Li<sup>+</sup>:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=1:0.6缓慢加入Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>固体,反应温度为85℃,反应时间为15分钟,待反应完全后过滤,得到纯度为93.21%的Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>产品和含有较高浓度的Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>溶液,可作为萃取铷盐、铯盐的原料液。

#### [0068] 实施例9

[0069] 将多金属云母矿石、CaCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KCl按质量比为1:0.55:0.45:0.15混合均匀,置于880℃的焙烧炉中反应45分钟,待反应完全后取出,降至常温,粉碎,按液固质量比2:1添加水进行浸出,浸出温度为70℃,浸出时间为15分钟,机械搅拌频率为220r/分钟,过滤,得到含铷、铯、锂、钾盐的浸出液,锂、铷、铯的浸出率分别为94.92%、90.11%、94.75%,钾的浸出率为33.12%。

[0070] 取上述浸出液,在机械搅拌(220r/分钟)的条件下逐滴滴加质量分数为20%的NaOH溶液至pH值为12,反应60分钟,过滤。再向滤液中按物质的量比Ca<sup>2+</sup>:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=1:1.1添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>固体,反应温度为60℃,反应时间为15分钟,过滤。取上一步滤液浓缩至刚好出现沉淀,在机械搅拌(220r/分钟)的条件下按质量比浓缩液:乙醇=1:0.15逐滴滴加乙醇至浓缩液中,待反应完全后过滤,得到固体为Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐,滤液为含较高浓度的锂、铷、铯

溶液。

[0071] 将得到的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐按其中Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>物质的量与KCl物质的量之比为1:2.4添加KCl配制成饱和溶液，在搅拌的条件下，按饱和溶液的体积分数50%逐滴滴加甲醇，反应90分钟，过滤，烘干。再将烘干的盐析物在80℃下，按K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>总物质的量与KCl物质的量之比为1:2添加KCl配制成饱和溶液，于10℃的环境下静置，重结晶，得到纯度为83.12%的K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>粗产品，将粗产品再次重结晶得到纯度大于95%的K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>产品。

[0072] 取上述滤液，蒸馏回收乙醇用于上一步操作，然后在机械搅拌(220r/分钟)的条件下按物质的量比Li<sup>+</sup>:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=1:0.65逐滴滴加质量分数为25%的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液，反应温度为90℃，反应时间为15分钟，待反应完全后过滤，得到纯度为95.61%的Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>产品和含有较高浓度的Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>溶液，可作为萃取铷盐、铯盐的原料液。

[0073] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

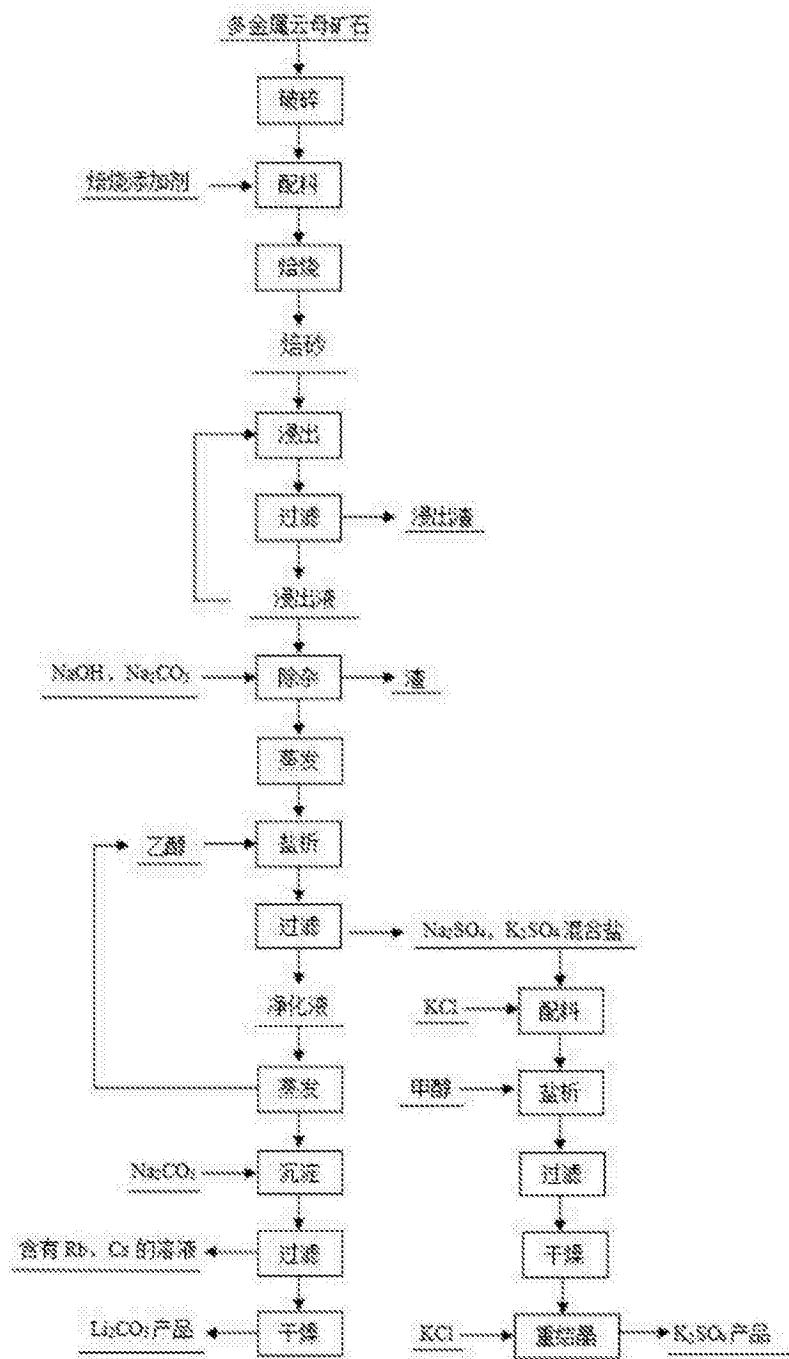


图1