doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.015

非洲某氧化铜钴矿还原酸浸同步浸出工艺及机理研究

焦奥博[1,2,3]，吕先谨[1,2,3]，刘牡丹[1,2,3]，周吉奎[1,2,3]，吕建芳[1,2,3]，刘勇[1,2,3]

(1. 广东省科学院 资源利用与稀土开发研究所，广州 510650；
2. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室，广州 510650；
3. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室，广州 510650)

摘要：针对非洲某氧化铜钴矿，开展铜钴同步浸出工艺研究。采用还原酸浸工艺，考察了还原剂种类与用量、液固比、浸出时间及助浸剂种类与用量对铜钴浸出率的影响。结果表明，在pH为1.5的硫酸浸出体系中，以焦亚硫酸钠为还原剂、用量0.85%(质量分数)，以非离子表面活性剂吐温20为助浸剂、用量300 mg/L，在浸出温度25 ℃、液固比3∶1、浸出时间3 h的优化条件下，铜浸出率可以达到97.3%，钴浸出率可以达到89.8%。焦亚硫酸钠的强还原作用可直接破坏硬锰矿晶格，将难溶的Co(Ⅲ)转化为易溶的Co(Ⅱ)。吐温20通过降低液固界面张力，削弱白云石等脉石的物理包裹，促进了被包裹铜钴矿物的暴露和溶出。但赋存于致密针铁矿晶格中的钴难以释放，钴浸出率进一步提高受到限制。该工艺适用于以硬锰矿为主要含钴矿物、针铁矿含量有限的氧化铜钴矿。

关键词：氧化铜钴矿；同步浸出；还原浸出；焦亚硫酸钠；吐温20

中图分类号：TF811；TF816　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1007-7545(2026)11-2449-12

引用格式：焦奥博，吕先谨，刘牡丹，等. 非洲某氧化铜钴矿还原酸浸同步浸出工艺及机理研究[J]. 有色金属(冶炼部分)，2026(11)：2449-2460. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.015.

Jiao Aobo, Lü Xianjin, Liu Mudan, et al. Reductive Acid Leaching Process and Mechanism for the Synchronous Leaching of Copper and Cobalt from an Oxidized Copper-Cobalt Ore in Africa[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(11): 2449-2460. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.015.

铜与钴作为支撑战略性新兴产业发展的关键金属，在全球经济绿色低碳转型进程中扮演着不可替代的角色。铜因其优异的导电导热性能，广泛应用于电力传输、电子信息、新能源等关键领域；钴则是锂离子动力电池正极材料、高温合金及硬质合金的核心原料，在新能源汽车产业爆发式增长的驱动下，战略地位持续攀升。我国铜资源对外依存度超过70%，钴资源对外依存度高达97%[1-2]，资源安全保障形势严峻，加快海外资源开发利用已成为缓解我国战略金属供给瓶颈的关键突破口[3]。

中非铜钴矿带是全球最大的铜钴资源富集区[4]，其中，刚果(金)钴储量占全球总量的70%以上，氧化铜钴矿占比超过60%，是我国企业海外矿产资源开发的重点区域。该地区氧化铜钴矿普遍具有含泥量高、矿物组成复杂、氧化结合率高等特点，选冶难度极大。钴元素常以类质同象形式赋存于铜矿物晶格中，或独立形成钴华、水钴矿等氧化矿物[5]，部分氧化钴以三价态形式存在，难以活化和溶出，导致传统工艺中钴回收率长期偏低，大量战略资源未能有效利用[6]。

目前，氧化铜钴矿的提取工艺主要分为火法和湿法两大技术路线。火法熔炼-电解精炼工艺虽技术成熟，但存在流程冗长、能耗偏高、对低品位矿石适应性差等问题[7-9]。湿法冶金技术因反应条件温和、

收稿日期：2026-10-09　　**修回日期：**2026-10-15　　**录用日期：**2026-10-16

基金项目：国家重点研发计划项目(2022YFC2904604)；国家自然科学基金资助项目(52404418)；2026年省属科研机构稳定性支持项目(2026GDWDZC-02)

作者简介：焦奥博(1996—)，男，硕士，工程师；**通信作者：**吕先谨(1985—)，男，博士，高级工程师

©Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

对复杂矿适应性强、环境污染小等优势，已成为处理氧化铜钴矿的主流方向。现有湿法工艺仍面临关键瓶颈，铜钴浸出行为存在显著差异，钴的浸出往往需要更苛刻的条件，导致浸出不同步、分离困难；针对以三价钴形态存在的难浸氧化矿物，常规酸浸体系难以实现高效溶出，近年来，研究者通过引入还原浸出、协同浸出等强化手段，在提升铜钴浸出效率方面取得积极进展[10-12]。研究表明，通过控制浸出体系的氧化还原电位，可有效促进Co(Ⅲ)的还原溶出，实现铜钴协同浸出。除此之外，浸出温度、浸出剂浓度、还原剂用量等工艺参数对浸出动力学具有显著影响，优化这些参数可有效强化有价金属的浸出行为。

基于上述背景，本研究以非洲某典型氧化铜钴矿为研究对象，针对其工艺矿物学特性，开展铜钴同步浸出工艺研究，系统考察还原剂种类与用量、液固比、浸出时间、助浸剂种类与用量等因素对铜钴浸出率的影响，优化确定最佳工艺参数，旨在实现铜钴的高效协同浸出。研究成果可为该类型氧化铜钴矿资源的清洁高效利用提供理论依据与技术支撑，对提升我国战略金属资源自主保障能力具有积极意义。

1 试验部分

1.1 原料

试验原料为刚果(金)某氧化铜钴矿样品。该样品经细磨和200目标准筛筛分后，在鼓风干燥炉中于105 ℃下烘干至恒重，测得样品含水率为8.7%。之后利用X射线荧光(XRF)对干燥后的矿样进行分析，对样品中重点关注的铜、钴元素进行了定量化学分析[13]，其主要成分为(质量分数，%)：MgO 18.82、Al_2O_3 9.26、SiO_2 56.37、K_2O 2.04、CaO 4.10、Fe_2O_3 3.24、Cu 3.64、Co 0.096。

为了解样品的矿物组成，对样品进行了XRD检测，结果如图1所示，主要矿物相为石英、白云石、孔雀石和白云母。

为查明铜钴在矿石微观尺度下的具体赋存位置，对样品进行了SEM-EDS面扫描和微区成分分析，结果如图2和表1所示。

从图2的背散射电子像及面扫描结果可以看出，矿样经细磨后颗粒形状不规则、大小不一。O和Si在样品中分布最广，构成了矿样的主要基质。Cu主要呈斑块状或颗粒状独立分布，与Si、O等脉石元素具有明显的边界，表明铜矿物已具备一定的单体解离度。Co的空间分布与Mn和Fe高度重合，呈现稀疏的星点状浸染特征，表明Co并未形成独立矿物。

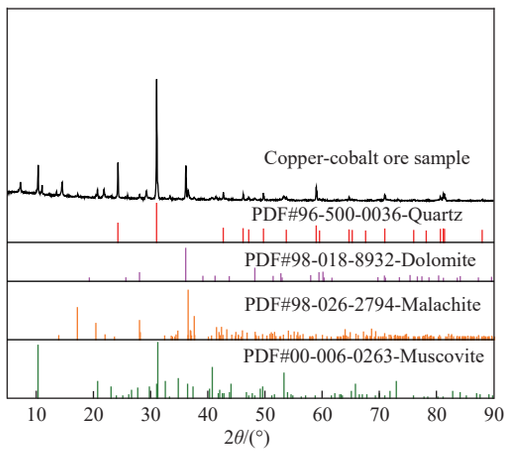


图1 氧化铜钴矿样品的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of the oxidized copper-cobalt ore sample

表1为图2(a)中的9个典型区域的EDS定点定量分析。点1为针铁矿，铁含量37.33%，其中，检测到0.70%的Co；点3为典型的硬锰矿，其中，Co含量高达3.31%，且伴生有10.26%的Cu。该结果表明，钴主要以类质同象的形式分别替代铁和锰的氧化物晶格中的Fe^{3+}和Mn^{4+}，属于典型的难选冶赋存状态；硬锰矿中的Cu可能以吸附态或微细包裹体形式存在。这种共存结构决定了Co的浸出受化学还原控制，而Cu的浸出则受物理包裹扩散控制。点2的Cu含量高达20.64%，并伴有约22%的C，确认为典型的孔雀石；点7检测到Cu含量为16.26%和Si含量为15.21%，鉴定为硅孔雀石，说明该矿中除易处理的孔雀石外，还存在一定量的难选硅酸铜矿物。点4富含Ca和Mg，为白云石；点5为高纯石英；点6、8、9主要富集Si、Al、K、Mg等元素，分别为绢云母、白云母和绿泥石。

1.2 方法

由样品成分分析结果可知，本试验样品属于高钙镁氧化铜钴矿，浸出过程中酸耗量大。为了保证浸出效果，浸出试验中先称取一定量样品置于烧杯中，加入适量的水后，在25 ℃水浴下磁力搅拌，缓慢加入硫酸调节溶液pH至1.5，浸出过程中，持续滴加硫酸，维持体系pH为1.5至设定时间。待溶液温度稳定后，按照设定条件依次加入还原剂、助浸剂等。搅拌一定时间后，将浸出渣过滤分离并充分水洗，于105 ℃下烘干至恒重，再分析渣中铜、钴含量。

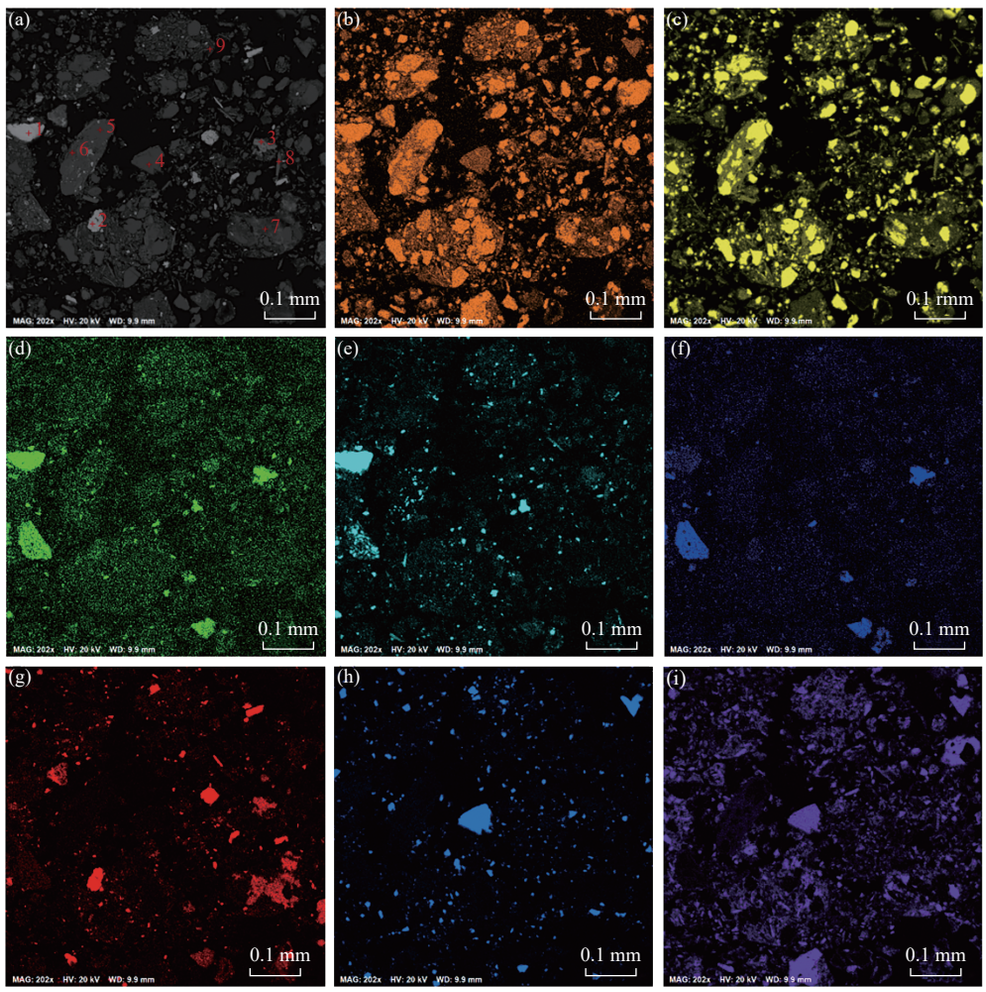


图 2　氧化铜钴矿样品的 SEM-EDS 分析：(a) 背散射电子像；(b) O；(c) Si；(d) Co；(e) Fe；(f) Mn；(g) Cu；(h) Ca；(i) Mg

Fig. 2　SEM-EDS analysis of the oxidized copper-cobalt ore sample: (a) BSE image; (b) O; (c) Si; (d) Co; (e) Fe; (f) Mn; (g) Cu; (h) Ca; (i) Mg

表 1　图 2(a) 中各标记点的 EDS 定量分析结果(质量分数)

Table 1　Quantitative EDS results of the specific micro-areas marked in Fig.2(a) (mass fraction)　/%

元素	Point 1 (Goethite)	Point 2 (Malachite)	Point 3 (Psilomelane)	Point 4 (Dolomite)	Point 5 (Quartz)	Point 6 (Sericite)	Point 7 (Chrysocolla)	Point 8 (Muscovite)	Point 9 (Chlorite)
C	—	22.07	—	21.85	—	—	—	—	—
O	61.60	56.99	63.29	60.93	66.65	64.01	58.26	60.43	58.66
Na	—	—	—	—	—	0.04	—	0.09	—
Mg	—	0.03	1.22	7.89	—	0.77	2.79	1.05	19.22
Al	0.07	0.05	6.31	—	0.08	6.80	1.76	14.46	7.90
Si	0.08	0.06	5.79	—	33.27	25.85	15.21	16.34	13.48
P	—	0.03	0.24	—	—	—	0.13	—	—
S	—	0.01	0.88	—	—	—	0.30	—	—
Cl	—	—	0.06	—	—	—	0.37	—	—
K	—	—	—	—	—	2.41	—	5.55	0.21
Ca	—	—	0.19	9.34	—	—	—	—	—
Ti	0.12	—	—	—	—	—	—	0.11	—
Mn	—	—	7.21	—	—	—	—	0.05	—
Fe	37.33	0.12	1.24	—	—	0.06	4.92	1.79	0.20
Co	0.70	—	3.31	—	—	—	—	—	—
Cu	0.11	20.64	10.26	—	—	0.06	16.26	0.13	0.33

铜和钴的浸出率按式(1)计算：

$$R=\left(1-\frac{m_2\times\omega_2}{m_1\times\omega_1}\right)\times100\% \tag{1}$$

式中，R为铜(钴)浸出率(%)；m_1和m_2分别为氧化铜钴矿样品与浸出渣的质量(g)；ω_1和ω_2分别为氧化铜钴矿样品与浸出渣中铜(钴)的含量(%)。

1.3 浸出反应原理

本研究中，铜矿物主要以孔雀石($Cu_2(OH)_2CO_3$)及硅孔雀石($CuSiO_3\cdot2H_2O$)的形式存在，在硫酸体系中可直接溶解，其反应如式(2)和式(3)所示：

$$Cu_2(OH)_2CO_3+2H_2SO_4=2CuSO_4+CO_2\uparrow+3H_2O \tag{2}$$

$$CuSiO_3\cdot2H_2O+H_2SO_4=CuSO_4+H_2SiO_3+2H_2O \tag{3}$$

式(3)生成的偏硅酸(H_2SiO_3)极易以硅胶形式($SiO_2\cdot nH_2O$)包裹在未反应的矿物颗粒表面，形成阻碍酸液向内扩散的钝化层。

矿石中的钴主要以三价氧化物(如CoO(OH)、Co_2O_3)形式存在，在酸性条件下难以直接溶出，需在还原剂作用下将Co^{3+}还原为Co^{2+}进入溶液。焦亚硫酸钠($Na_2S_2O_5$)在酸性体系中水解，生成SO_2和亚硫酸氢根等还原性组分，其还原Co^{3+}的总反应如式(4)所示：

$$2Co_2O_3+Na_2S_2O_5+3H_2SO_4=4CoSO_4+Na_2SO_4+3H_2O \tag{4}$$

矿石中伴生的铁矿物在酸性体系中部分溶出生成Fe^{3+}，SO_2可将其还原为Fe^{2+}，后者进一步参与Co^{3+}的还原，其间接还原路径如式(5)和式(6)所示：

$$SO_2+Fe_2(SO_4)_3+2H_2O=2FeSO_4+2H_2SO_4 \tag{5}$$

$$2CoO(OH)+2FeSO_4+3H_2SO_4=2CoSO_4+Fe_2(SO_4)_3+4H_2O \tag{6}$$

上述反应路径表明，焦亚硫酸钠可通过直接还原和间接还原两种方式促进钴的溶出。与此同时，铜在硫酸体系中保持较高的浸出率，为实现铜钴同步浸出提供了理论依据。

2 浸出过程的热力学分析

为了从理论上验证焦亚硫酸钠还原酸浸处理该氧化铜钴矿的可行性，采用HSC Chemistry 软件绘制了Co-Cu-H_2O体系在25 ℃下的E-pH图，如图3所示。计算条件设置为：温度25 ℃，Co和Cu的离子活度分别为1、10 mmol/kg，与试验条件相近。图中虚线分别为水的析氧线和析氢线，对应水的热力学稳定边界。

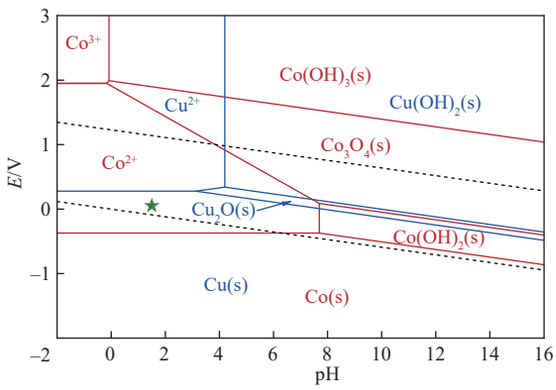


图3 Co-Cu-H_2O体系在25 ℃下的E-pH图
(c(Co)=1 mmol/kg, c(Cu)=10 mmol/kg)

Fig. 3 E-pH diagram of the Co-Cu-H_2O system at 25 ℃
(c(Co)=1 mmol/kg, c(Cu)=10 mmol/kg)

图3直观展示了铜钴在酸性介质中的差异化行为。对于铜而言，在较宽的pH和电位范围内，Cu^{2+}均能稳定存在于溶液中，尤其是在酸性介质中，氧化铜矿物可与硫酸直接反应生成可溶性的Cu^{2+}，表明铜在常规酸浸条件下即可获得较高浸出率。然而，由图3可见，Co^{3+}仅在pH<0且E>2 V的极酸性高电位区域才以游离离子形式存在，这样的条件在工业实践中几乎无法实现。在pH≈1.5的常规酸浸条件下，钴只能以$Co(OH)_3$或氧化物的固相形式稳定存在，无法直接溶出。因此，要实现钴的有效浸出，需要通过添加还原剂将Co(Ⅲ)还原为Co(Ⅱ)，使钴以Co^{2+}的形式溶出。

本试验选用焦亚硫酸钠($Na_2S_2O_5$)作为还原剂，其在酸性溶液中水解生成HSO_3^-，通过HSO_3^-/SO_4^{2-}电对发挥还原作用。该电对的半反应及标准电极电位(E^0)如式(7)所示。

$$SO_4^{2-}+3H^++2e\rightleftharpoons HSO_3^-+H_2O,\qquad E^0=+0.17\ V \tag{7}$$

根据能斯特方程：

$$E=E^0-\frac{0.0591}{2}\lg\frac{[HSO_3^-]}{[SO_4^{2-}][H^+]^3} \tag{8}$$

在pH=1.5的浸出体系中，$[H^+]=10^{-1.5}$。焦亚硫酸钠浓度为0.015 mol/L，完全水解后$[HSO_3^-]\approx0.030$ mol/L；假设浸出终点游离酸浓度，$[SO_4^{2-}]\approx0.1$ mol/L。代入式(8)计算得到，焦亚硫酸钠在该条件下的还原电位约为+0.052 V。

将这一电位标注于图3中五角星(★)位置。由图3可见，该电位点位于Co^{2+}稳定区内，表明焦亚硫酸钠提供的还原环境可以将$Co(OH)_3$中的Co(Ⅲ)还原为Co(Ⅱ)，其总反应如式(9)所示：

$$4Co(OH)_3 + Na_2S_2O_5 + 3H_2SO_4 = 4CoSO_4 + Na_2SO_4 + 9H_2O \quad (9)$$

反应(9)的标准吉布斯自由能$\Delta G^{\theta} < 0$，从热力学角度证实了还原酸浸钴的可行性。

同时，该电位(+0.052 V)低于Cu/Cu^{2+}的相边界电位(+0.278 V)，热力学上铜的稳定形态应为Cu单质。然而，实际浸出结果表明，铜的浸出率高达97.3%，未观察到明显的Cu单质沉淀。基于实际浸出结果推测，在常温及3 h的浸出时间内，铜的还原反应可能在动力学上受到显著抑制，导致热力学上具备的还原趋势难以在实际过程中发生。

热力学计算证明了还原酸浸在理论上的可行性，但实际浸出受动力学控制。焦亚硫酸钠将体系电位维持在Co^{2+}稳定区，保证了钴的高效溶出；铜虽有还原为单质的热力学倾向，但动力学因素阻止了铜的还原。最终使铜钴得以在溶液中共同稳定存在，实现同步高效浸出。

3　结果与讨论

3.1　不同还原剂的影响

在考察不同还原剂对铜、钴浸出效果的影响时，还原剂用量固定为还原矿样中钴所需化学计量理论用量的12倍。浸出试验条件为：温度25 ℃、浸出时间3 h、浸出液固比3∶1。不同还原剂条件下，铜和钴的浸出效果如图4所示。由图4可见，在未添加任何还原剂、仅采用硫酸浸出时，铜的浸出率可以达到95.2%，而钴的浸出率仅为31.1%。添加还原剂后，钴的浸出率显著提升，但铜的浸出率受到不同程度的影响。其中，以焦亚硫酸钠为还原剂时，铜和钴的浸出效果均为最佳；而添加硫代硫酸钠或硫酸亚铁，虽能明显提高钴的浸出率，但铜的浸出率出现明显下降。

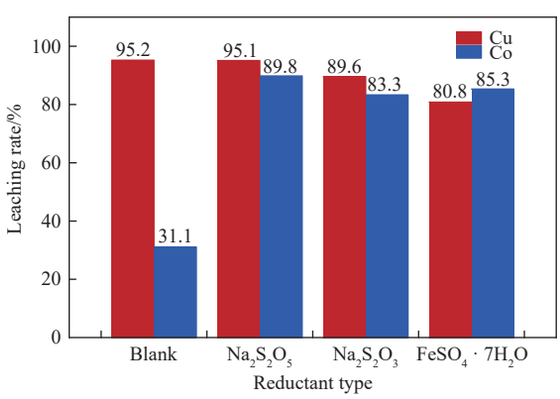


图4　不同还原剂对铜和钴的同步浸出效果

Fig. 4　Effects of different reductants on synchronous leaching of copper and cobalt

上述现象的原因可能为：焦亚硫酸钠在浸出体系中可解离出焦亚硫酸根、亚硫酸氢根及二氧化硫等还原性组分[14]，均对三价钴具有还原作用[15]；硫代硫酸钠除生成亚硫酸根和二氧化硫外，还可能析出单质硫，后者在一定条件下发生歧化反应，生成少量硫化铜和硫化钴，从而影响铜钴的浸出率[16]；硫酸亚铁主要通过亚铁离子发挥还原作用，但其氧化产物铁离子可能局部水解生成氢氧化铁，覆盖于矿物表面或吸附溶液中的铜钴离子，进而抑制二者的浸出效果。综合考虑浸出效果与作用机理，选用焦亚硫酸钠作为还原剂进行铜钴同步浸出。

3.2　焦亚硫酸钠用量的影响

在焦亚硫酸钠对铜钴具有良好同步浸出效果的基础上，进一步考察其用量对浸出率的影响。根据式(4)和式(9)，焦亚硫酸钠还原Co(Ⅲ)的化学计量关系为：每还原4 mol Co(Ⅲ)需消耗1 mol $Na_2S_2O_5$。本试验矿样中钴含量为0.096%，据此可以计算还原矿样中钴所需焦亚硫酸钠的理论用量，并以其4、8、12、16倍设置试验用量，分别为0.28%、0.57%、0.85%和1.13%(质量分数)，浸出条件为：温度25 ℃、时间3 h、液固比3∶1。试验结果如图5所示。

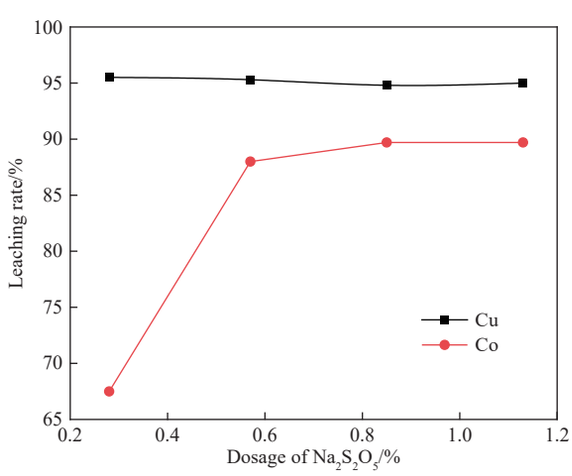


图5　焦亚硫酸钠用量对铜钴同步浸出效果的影响

Fig. 5　Effects of sodium metabisulfite dosage on synchronous leaching of copper and cobalt

由图5可见，钴的浸出率随焦亚硫酸钠用量的增加而逐步提高。这是由于还原剂用量增大时，体系中还原性组分浓度升高，与难溶的高价态钴氧化物反应更为充分，促进了钴的还原溶解。当焦亚硫酸钠用量超过0.85%后，钴浸出率的增幅趋于平缓，表明此时制约钴溶出的主要因素已不再是还原剂的供给[17-19]。结合后续浸出渣SEM-EDS表征推测，残余钴主要赋存于针铁矿晶格中，而针铁矿在常温还原酸浸条件下难以溶解，因此，针铁矿中钴的释放成为限制钴浸出率进一步提高的关键因素。此外，矿浆中固相产物层的扩散阻力以及液固比对传质的影响也可能对钴的溶出产生一定作用。铜的浸出率在各试验条件下均保持在95%左右，未发生明显波动，说明焦亚硫酸钠用量变化对铜浸出的影响较小。综合考虑浸出效果与经济性，确定焦亚硫酸钠的适宜用量为矿样质量的0.85%。

3.3 浸出液固比的影响

在确定还原剂种类及其用量的基础上，进一步考察还原酸浸过程中液固比对铜钴浸出效果的影响。试验条件为：温度25 ℃、焦亚硫酸钠用量0.85%、浸出时间3 h。试验结果如图6所示。

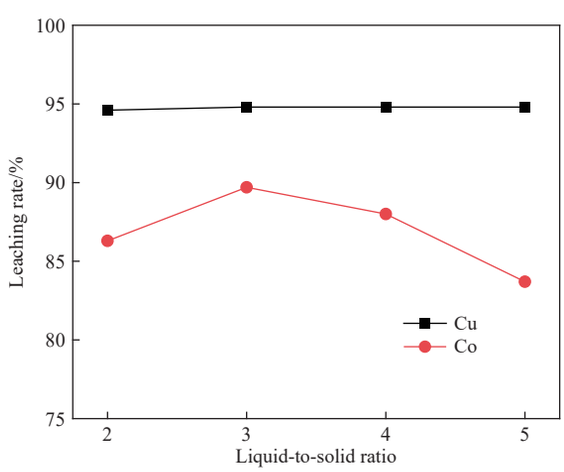


图6 浸出液固比对铜钴同步浸出效果的影响

Fig. 6 Effects of liquid-to-solid ratio on synchronous leaching of copper and cobalt

由图6可见，钴的浸出率随液固比的变化呈先升高后降低的趋势。当液固比从2∶1增大至3∶1时，钴浸出率由86.3%提升至89.7%；继续增大液固比至4∶1及以上时，钴浸出率逐渐降低。液固比过低时，矿浆黏度较大，传质阻力增加，不利于还原剂与矿物表面的充分接触，从而影响钴的还原溶出；液固比过高时，焦亚硫酸钠浓度相应下降，削弱了还原剂与难溶高价钴氧化物之间的反应推动力，同样导致钴浸出率下降。铜的浸出率在各试验条件下均稳定在94.8%左右，未受到液固比变化的明显影响。综合考虑钴的浸出效率与工艺经济性，确定适宜的液固比为3∶1。

3.4 浸出时间的影响

在确定还原剂种类、用量及液固比的基础上，进一步考察浸出时间对铜钴浸出效果的影响。试验条件为：温度25 ℃、焦亚硫酸钠用量0.85%、液固比3∶1。试验结果如图7所示。由图7可见，随着浸出时间的延长，钴和铜的浸出率均呈上升趋势。当浸出时间从2 h延长至3 h时，钴浸出率由76.7%提高至89.7%，铜浸出率由94.3%上升至94.8%；继续延长浸出时间至4 h，两者浸出率的增长幅度均显著减缓，表明浸出反应已趋于平衡。综合考虑浸出效率与时间成本，确定适宜的浸出时间为3 h。

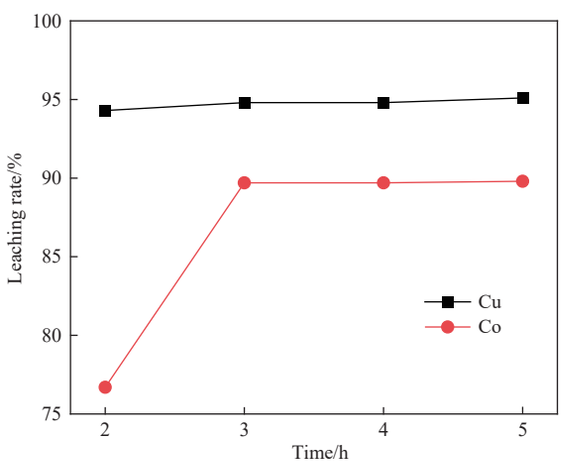


图7 浸出时间对铜钴同步浸出效果的影响

Fig. 7 Effects of leaching duration on synchronous leaching of copper and cobalt

3.5 助浸剂的影响

已有研究表明，铜钴同步浸出过程受界面化学反应与固态产物层扩散的混合控制，通过改善界面润湿性可强化浸出过程[20-23]。本研究中，原矿含泥量高、脉石矿物包裹现象明显，浸出过程中生成的硅胶及未溶脉石可能形成固态产物层，因此，该混合控制机制同样适用于本体系。基于此，本研究分别选取阴离子型、阳离子型及非离子型表面活性剂作为助浸剂，考察其对铜钴浸出效果的影响。试验选用的助浸剂名称、类型及用量如表2所示。主要试验条件为：温度25 ℃、焦亚硫酸钠用量0.85%、液固比3∶1、表面活性剂用量500 mg/L、浸出时间3 h。试验结果如图8所示。

表 2　试验用助浸剂

Table 2　Surfactants used in the experiments

助浸剂名称	类型	用量/(mg·L^{-1})
空白对照(Blank)	—	—
十二烷基硫酸钠(SDS)	阴离子型	500
十二烷基磺酸钠(SDDS)	阴离子型	500
十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)	阳离子型	500
十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)	阳离子型	500
吐温 20(Tween 20)	非离子型	500

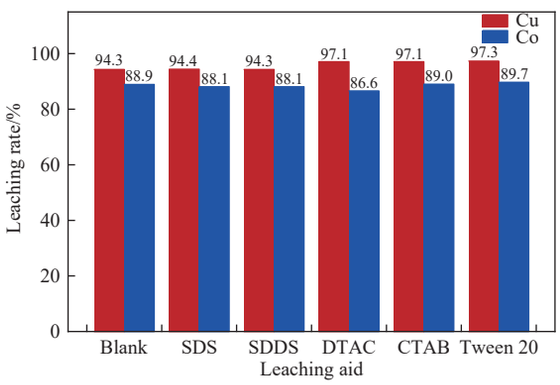


图 8　不同助浸剂对铜钴浸出效果的影响

Fig. 8　Effects of different leaching aid on leaching of copper and cobalt

由图 8 可知，阴离子型表面活性剂对铜、钴的浸出基本无促进作用。阳离子型和非离子型表面活性剂对铜的浸出均表现出一定的改善效果，其中，阳离子型对钴的浸出效果甚微，而非离子型吐温 20 则对铜、钴的同步浸出表现出相对最优的辅助强化作用[22]。

从界面吸附特性分析，阴离子型表面活性剂和矿物表面都带负电，两者相互排斥，难以在颗粒表面有效吸附，因此，对浸出过程无明显促进效果。阳离子型表面活性剂虽能通过静电引力吸附于矿物表面，但其形成的致密疏水吸附层可能阻碍了 H^+ 及还原剂和矿物的接触，抑制了钴的溶出。相比之下，吐温 20 不带电，靠疏水链吸附，不仅降低了界面张力，改善了白云石表面的润湿性，还不会阻碍还原剂扩散，所以对铜钴同步浸出的综合效果最好。综合考虑浸出效果与作用机理，选定吐温 20 作为后续试验的助浸剂。

3.6　吐温 20 用量的影响

在确定助浸剂种类的基础上，进一步考察吐温 20 用量对铜钴浸出效果的影响。试验条件为：温度 25 ℃、焦亚硫酸钠用量 0.85%、液固比 3∶1、浸出时间 3 h。试验结果如图 9 所示。由图 9 可见，添加吐温 20 对铜钴浸出率均有一定的提升效果，当用量达到

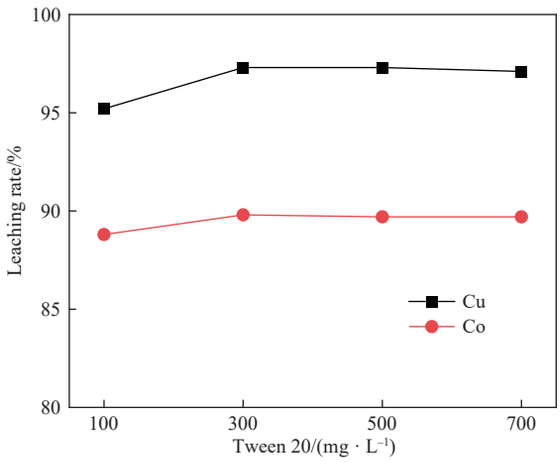


图 9　吐温 20 用量对铜钴同步浸出效果的影响

Fig. 9　Effects of Tween 20 dosage on synchronous leaching of copper and cobalt

300 mg/L 以上时，促进作用较为明显；继续增加用量至 500 mg/L 和 700 mg/L，浸出率提升效果与 300 mg/L 时相比差异不大。吐温 20 对铜、钴浸出率提升幅度存在差异，主要与二者的赋存状态及界面反应特性有关。铜矿物主要以孔雀石和硅孔雀石形式存在，在硫酸体系中可直接溶解，吐温 20 通过降低液固界面张力、改善脉石表面润湿性，削弱白云石等脉石对铜矿物的物理包裹，使被包裹的铜矿物更易暴露并溶出，因此，铜浸出率提升较为明显。而钴主要以类质同象形式赋存于硬锰矿和针铁矿晶格中，其溶出主要受化学还原控制，吐温 20 不参与还原反应，仅能改善界面传质条件，无法破坏针铁矿等致密晶格，因此，对钴浸出率的提升幅度有限。综合考虑助浸效果与经济成本，确定吐温 20 的适宜用量为 300 mg/L。

3.7　还原酸浸优化条件验证及浸出渣 SEM-EDS 表征

在单因素试验基础上，确定还原酸浸的优化工艺参数为：焦亚硫酸钠用量 0.85%、吐温 20 用量 300 mg/L、液固比 3∶1、浸出时间 3 h、浸出温度 25 ℃。为进一步验证该优化条件的稳定性和可靠性，在上述条件下进行 3 组平行浸出试验，结果如表 3 所示。

表 3　优化条件验证试验结果

Table 3　Verification test results under optimized conditions

序号	渣率/%	渣金属含量/%		浸出率/%	
		Cu	Co	Cu	Co
1	81.4	0.12	0.012	97.3	89.8
2	81.3	0.11	0.011	97.5	90.1
3	81.5	0.12	0.012	97.2	89.5
平均	81.4	0.12	0.012	97.3	89.8

由表3可知，在优化条件下，渣中Cu平均含量为0.12%，Co平均含量为0.012%，铜平均浸出率为97.3%，钴平均浸出率为89.8%。经计算，铜、钴浸出率的相对标准偏差均小于1%，表明该优化条件具有良好的稳定性和可重复性。焦亚硫酸钠对三价钴的高效还原作用与吐温20对界面反应条件的改善协同促进了铜钴的同步浸出。

对最优工艺下获得的浸出渣进行了SEM-EDS表征，结果如图10和表4所示。

从图10面扫描结果可以看出，浸出渣中O、Si、

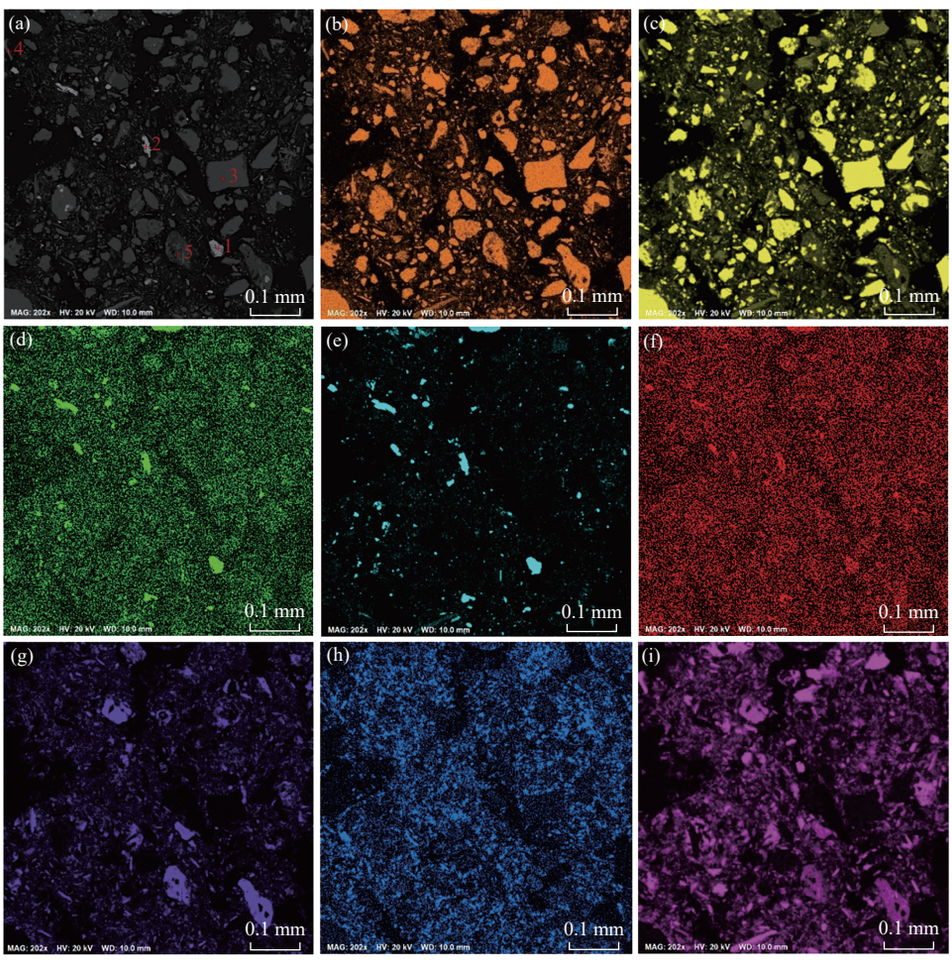


图10　优化条件下浸出渣的SEM-EDS分析：(a)背散射电子像；(b) O；(c) Si；(d) Co；(e) Fe；(f) Cu；(g) Mg；(h) Ca；(i) Al

Fig. 10　SEM-EDS analysis of the leach residue under optimized conditions: (a) BSE image; (b) O; (c) Si; (d) Co; (e) Fe; (f) Cu; (g) Mg; (h) Ca; (i) Al

表4　图10(a)中各标记点的EDS定量分析结果(质量分数)

Table 4　Quantitative EDS results of the specific micro-areas (marked in Fig.10(a) (mass fraction)　/%

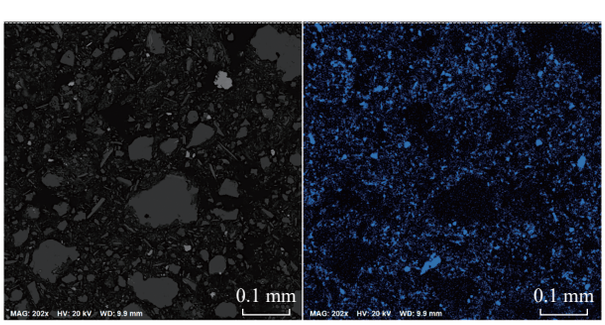
元素	Point 1 (Goethite)	Point 2 (Goethite)	Point 3 (Quartz)	Point 4 (Muscovite)	Point 5 (Chlorite)
C	—	—	—	9.66	—
O	31.60	32.18	53.21	55.31	46.36
Na	—	—	—	0.20	—
Mg	—	—	—	0.11	22.81
Al	0.69	0.15	0.39	14.60	11.21
Si	1.11	0.21	46.40	13.14	18.51
S	—	0.09	—	—	—
Cl	—	—	—	—	0.14
K	—	—	—	6.36	—
Ca	—	—	—	—	—
V	1.75	—	—	—	—
Mn	0.20	—	—	—	—
Fe	63.44	66.41	—	0.62	0.97
Co	1.20	0.97	—	—	—

Mg、Al分布最广，构成了以石英、绿泥石及白云母为主的致密骨架；Cu仅在极少的局部区域呈极其微弱的离散分布，表明原矿中绝大部分易溶的孔雀石、硅孔雀石已被硫酸彻底溶解进入液相；Co仍呈现零星分布，且与Fe具有明显的空间伴生关系，表明赋存于铁氧化物晶格中的钴未被完全浸出而残留；Ca分布十分稀疏，仅呈细小散点状，表明原矿中大部分白云石等钙质脉石已在酸浸过程中被大量溶解。

结合图10(a)微区点分析结果可知，浸出渣中的主要残余物相为未溶解的石英、白云母、针铁矿及绿泥石。微区点分析未发现硬锰矿，表明赋存于硬锰矿中的钴因锰氧化物容易被焦亚硫酸钠还原溶解而得到高效释放。点1和点2中Fe含量分别高达63.44%和66.41%，且仍分别残留有1.20%和0.97%的Co，结合原矿工艺矿物学，Co与Fe、Mn关系密切；浸出渣中未检出硬锰矿，而针铁矿仍大量残留，说明针铁矿在本研究常温还原酸浸条件下难以溶解，其晶格中的Co难以释放，这是钴浸出率难以进一步提高的主要原因。

3.8　吐温20作用机理分析

为进一步明确吐温20在当前优化体系中的具体贡献，在上述优化条件研究的基础上，补充进行了未添加吐温20的对比试验。对比试验是在相同浸出条件(pH为1.5、温度25 ℃、焦亚硫酸钠用量0.85%、液固比3∶1、浸出时间3 h)下进行的。未添加吐温20条件下浸出渣的SEM形貌及Ca面分布如图11所示。从图11(a)和图10(a)可以看出，添加吐温20前后浸出渣的宏观颗粒形貌差异并不显著。但对比图11(b)和图10(h)的Ca的面分布可以发现，未添加吐温20时，渣中仍可见明显的块状Ca富集区，对应未完全溶解的白云石颗粒；而在添加吐温20后，Ca元素的分布变得极其稀疏且弥散，几乎未观察到完整的白云石相，且添加吐温20后微区EDS打点也未能检出白云石相。



(a)背散射电子像　　(b)Ca面分布图

图11　优化条件下未添加吐温20浸出渣的SEM-EDS分析

Fig. 11　SEM-EDS analysis of the leach residue without Tween 20 addition under optimized conditions

加入吐温20后，象征白云石的Ca信号明显减弱(图10(h))，说明白云石被酸解得更彻底。结合文献[20-21]，上述结果与非离子表面活性剂降低界面张力、改善润湿性的规律一致，说明吐温20打破了泥质和硫酸钙形成的扩散阻力，成功剥离了包裹在铜钴外层的脉石壳层，使得原本被遮挡的矿物暴露在浸出液中，从而实现铜钴浸出率的进一步优化。与焦亚硫酸钠主要在化学还原层面将难溶的Co(Ⅲ)还原为可溶的Co(Ⅱ)不同，由于吐温20仅作用于界面传质层面，无法破坏致密难溶的铁氧化物晶格，因此铜和钴浸出率提升有限。

4　结论

1)采用焦亚硫酸钠还原酸浸可有效实现该氧化铜钴矿中铜钴的同步浸出。焦亚硫酸钠在硫酸体系中具有强还原性，能破坏硬锰矿晶格，将赋存于锰氧化物中的Co(Ⅲ)还原为易溶的Co(Ⅱ)，显著提高钴浸出率。

2)浸出渣中钴残留主要与针铁矿伴生。针铁矿在常温还原酸浸条件下难以溶解，其晶格中的钴难以释放，是钴浸出率难以进一步提高的主要原因。该工艺的适用边界在于处理以硬锰矿为主要含钴矿物的氧化铜钴矿，若矿石中针铁矿含量较高，钴浸出率可能受到明显限制。

3)吐温20作为非离子表面活性剂，可降低液固界面张力、改善浸出液对白云石等脉石表面的润湿性，削弱矿物表面的物理包裹层，使被包裹的铜钴矿物更易暴露和溶出，其助浸效果优于阴离子型和阳离子型表面活性剂。

4)在pH为1.5的硫酸浸出体系中，还原酸浸的优化浸出工艺参数为：焦亚硫酸钠用量0.85%、吐温20用量300 mg/L、液固比3∶1、浸出时间3 h、浸出温度25 ℃。在此条件下，铜浸出率达到97.3%，钴浸出率达到89.8%。

参考文献

[1]　卢宜冠，郝波，孙凯，等. 钴金属资源概况与资源利用情况分析[J]. 地质调查与研究, 2020, 43(1): 72-80.
Lu Yiguan, Hao Bo, Sun Kai, et al. General situation of cobalt resource and its utilization analysis[J]. Geological Survey and Research, 2020, 43(1): 72-80.

[2]　周艳晶，梁海峰，李建武，等. 钴资源供需格局及全球布局

研究[J]. 中国矿业, 2019, 28(7): 65-69, 80.
Zhou Yanjing, Liang Haifeng, Li Jianwu, et al. Supply and demand pattern and overseas layout of cobalt resources[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(7): 65-69, 80.

[3] 刘媛媛，杨洪英，佟琳琳，等. 赞比亚低品位难处理铜钴矿湿法冶金新工艺[J]. 东北大学学报(自然科学版)，2017, 38(9): 1285-1288.
Liu Yuanyuan, Yang Hongying, Tong Linlin, et al. Novel hydrometallurgical process of refractory copper-cobalt ores from Zambia[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2017, 38(9): 1285-1288.

[4] 赵亚茹，肖发新，李辉，等. 刚果(金)Kambove矿区氧化铜钴矿的工艺矿物学特征及钴浸出探讨[J]. 湿法冶金，2025, 44(3): 301-308.
Zhao Yaru, Xiao Faxin, Li Hui, et al. Discussion on process mineralogical characteristics and cobalt leaching of copper-cobalt oxide ores in Kambove mining area, Congo (DRC)[J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(3): 301-308.

[5] 王明燕，肖仪武，祁小军. 刚果(金)某氧化铜钴矿工艺矿物学特性及对浸出工艺的影响[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(1): 118-123.
Wang Mingyan, Xiao Yiwu, Qi Xiaojun. Process mineralogy and its influence on metallurgy technology of a copper-cobalt oxidized ore in Congo (DRC)[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(1): 118-123.

[6] 范海宝，李宋江. 刚果(金)某铜钴矿石工艺矿物学研究[J]. 金属矿山, 2019, 48(9): 107-112.
Fan Haibao, Li Songjiang. Study on process mineralogy of a copper-cobalt ore in Congo (Kinshasa)[J]. Metal Mine, 2019, 48(9): 107-112.

[7] 孟祥龙，张海宝，陈燕杰，等. 刚果(金)铜钴矿处理方法综述[J]. 有色冶金设计与研究, 2022, 43(1): 1-4.
Meng Xianglong, Zhang Haibao, Chen Yanjie, et al. Review on the treatment methods of copper-cobalt ore in Congo (DRC)[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2022, 43(1): 1-4.

[8] 李明. 刚果(金)氧化铜钴矿冶炼工艺综述[J]. 有色冶金设计与研究, 2012, 33(1): 16-18.
Li Ming. Overview on the smelting process of the cobalt-copper oxide mines in Congo-Kinshasa[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2012, 33(1): 16-18.

[9] 梁新星，胡磊，欧阳全胜. 铜钴矿研究进展及发展趋势[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(3): 42-45.
Liang Xinxing, Hu Lei, Ouyang Quansheng. The research status and development trends of Cu-Co ore[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2014, 30(3): 42-45.

[10] 刘俊，李林艳，徐盛明，等. 还原酸浸法从低品位水钴矿中提取铜和钴[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 304-309.
Liu Jun, Li Linyan, Xu Shengming, et al. Recovery of copper and cobalt from low-grade heterogenite with reductive acid leaching method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 304-309.

[11] 赵旭，袁朝新，王子豪，等. 某硫化铜钴精矿焙烧—酸浸工艺研究[J]. 矿冶, 2026, 35(增刊2): 261-266.
Zhao Xu, Yuan Chaoxin, Wang Zihao, et al. Study on roasting-acid leaching process of a copper-cobalt sulfide concentrate[J]. Mining and Metallurgy, 2026, 35(S2): 261-266.

[12] 曾培，李宋江. 刚果(金)SICOMINES氧化铜钴矿协同浸出试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2025(12): 46-54.
Zeng Pei, Li Songjiang. Cooperative leaching test of copper-cobalt oxide ore in SICOMINES in Congo (DRC)[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2025(12): 46-54.

[13] Kime M B, Makgoale D. Characterization of copper-cobalt ores and quantification of Cu^{2+}, Co^{2+}, Co^{3+}, and Fe^{3+} in aqueous leachates using UV/visible spectrophotometry[J]. Chemical Engineering Communications, 2016, 203(12): 1648-1655.

[14] Ntakamutshi P T, Kime M B, Mwema M E, et al. Agitation and column leaching studies of oxidised copper-cobalt ores under reducing conditions[J]. Minerals Engineering, 2017, 111: 47-54.

[15] 田春友，钟先林，张晓峰，等. 从刚果(金)铜钴氧化矿中还原酸浸铜和钴[J]. 湿法冶金, 2021, 40(5): 369-372.
Tian Chunyou, Zhong Xianlin, Zhang Xiaofeng, et al. Leaching of copper and cobalt in copper-cobalt oxide ore from Congo (DRC) by reduction acid leaching process[J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(5): 369-372.

[16] Ferron C J. Sulfur dioxide: a versatile reagent for the processing of cobaltic oxide minerals[J]. JOM, 2008, 60(10): 50-54.

[17] 詹光，黄草明，王奇黎，等. 非洲某低品位氧化铜矿伴生钴的强化浸出和浸出动力学[J]. 中国有色冶金，2022，51(2): 132-140.
Zhan Guang, Huang Caoming, Wang Qili, et al. Enhanced leaching and leaching kinetics of cobalt in low-grade copper ores of Africa[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(2): 132-140.

[18] 陈雄，李亚新，江源，等. 刚果(金)某低品位氧化铜钴矿强化还原浸出试验研究[J]. 有色金属工程，2023，13(6): 66-72.
Chen Xiong, Li Yaxin, Jiang Yuan, et al. Experimental study on enhanced reduction leaching of a low grade copper cobalt oxide from D. R. Congo[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(6): 66-72.

[19] 谢洪珍. 还原浸出—除杂—活性氧化镁沉淀工艺从刚果金某氧化铜钴矿中回收钴[J]. 矿产保护与利用，2021，41(5): 50-54.

Xie Hongzhen. Study on recovering cobalt from the Congo cobalt-containing copper oxide ore by reduction leaching-impurities removal-cobalt precipitation with active magnesium oxide[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(5): 50-54.

[20] 刘伟，杨洪英，佟琳琳，等. 表面活性剂对钴矿石生物浸出的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版)，2015，36(6): 814-818.
Liu Wei, Yang Hongying, Tong Linlin, et al. Catalytic effects of surfactants on the cobalt ore bioleaching[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2015, 36(6): 814-818.

[21] 吴爱祥，艾纯明，王贻明，等. 表面活性剂强化铜矿石浸出[J]. 北京科技大学学报，2013, 35(6): 709-713.
Wu Aixiang, Ai Chunming, Wang Yiming, et al. Surfactant accelerating leaching of copper ores[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2013, 35(6): 709-713.

[22] 唐正鹏，郭建维，李帅，等. 响应曲面法优化硅孔雀石中钴的还原浸出[J]. 矿冶工程，2025, 45(6): 108-113.
Tang Zhengpeng, Guo Jianwei, Li Shuai, et al. Optimization of reductive leaching of cobalt from chrysocolla by response surface methodology[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025, 45(6): 108-113.

[23] 龚文琪，张晓峥，刘艳菊，等. 表面活性剂对嗜酸氧化硫硫杆菌浸磷的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版)，2007, 38(1): 60-64.
Gong Wenqi, Zhang Xiaozheng, Liu Yanju, et al. Influence of surfactants on leaching of phosphate ore with Acidithiobacillus thiooxidans[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2007, 38(1): 60-64.

Reductive Acid Leaching Process and Mechanism for the Synchronous Leaching of Copper and Cobalt from an Oxidized Copper-Cobalt Ore in Africa

Jiao Aobo[1,2,3], Lü Xianjin[1,2,3], Liu Mudan[1,2,3], Zhou Jikui[1,2,3], Lü Jianfang[1,2,3], Liu Yong[1,2,3]

(1. Institute of Resource Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;
2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Resources Development and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;
3. State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: An oxidized copper-cobalt ore from Africa was treated by reductive acid leaching to achieve synchronous extraction of copper and cobalt, and the leaching behavior and mechanism were investigated. The ore contains 3.64% Cu and 0.096% Co, with quartz, dolomite, malachite, and muscovite as the main mineral phases. Copper occurs as discrete patches with distinct boundaries against the gangue, whereas cobalt is closely associated with manganese and iron and is finely disseminated as sparse spots; Electron microprobe analysis shows that goethite contains 0.70% Co and psilomelane contains 3.31% Co and 10.26% Cu, indicating that cobalt is hosted mainly through isomorphic substitution in the iron and manganese oxide lattices. Leaching was carried out in a sulfuric acid system at pH value of 1.5 and 25 ℃. The effects of reductant type and dosage, liquid-to-solid (L/S) ratio, leaching time, and leaching aid type and dosage on copper and cobalt leaching were examined. The redox behavior of the leaching system was analyzed by *E*-pH calculation with HSC Chemistry software, and the leaching residue was characterized by scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). Without any reductant, copper leaching reachs 95.2% while cobalt leaching is only 31.1%. Sodium metabisulfite (SMBS) gave the best synchronous leaching performance, whereas sodium thiosulfate and ferrous sulfate raise cobalt leaching but markedly lower copper leaching. As the SMBS dosage increases, cobalt leaching rises steadily and then level off above 0.85%, while copper leaching remains around 95%. Cobalt leaching increases from 86.3% at an L/S ratio of 2∶1 to 89.7% at 3∶1 and drops at higher ratios, with copper leaching staying near 94.8%. Extending the leaching time from 2 h to 3 h increases cobalt leaching from 76.7% to 89.7% and copper leaching from 94.3% to 94.8%, beyond which little further gain is observed. Anionic surfactants show no promoting effect, cationic surfactants improve copper leaching

but have little effect on cobalt, and the non-ionic surfactant Tween 20 gives the best combined improvement. Under the optimized conditions of pH value of 1.5, SMBS dosage of 0.85%, Tween 20 dosage of 300 mg/L, L/S ratio of 3∶1, leaching time of 3 h, and temperature of 25 ℃, parallel verification tests give an average copper leaching of 97.3% and cobalt leaching of 89.8%, with relative standard deviations below 1%. Thermodynamic calculation shows that the reduction potential provides by SMBS at pH 1.5 is about +0.052 V, which falls within the Co^{2+} stability field; SMBS hydrolyzes in the acidic system to release sulfur dioxide and bisulfite species that reduces Co(Ⅲ) to Co(Ⅱ), and the generated Fe(Ⅱ) further participates in indirect reduction of Co(Ⅲ). Although this potential is lower than the Cu/Cu^{2+} boundary of +0.278 V, no metallic copper precipitation is observed, which is attributed to the kinetic inhibition of copper reduction at room temperature within 3 h. SEM-EDS analysis of the leach residue shows that quartz, muscovite, goethite, and chlorite remain as the main residual phases, while psilomelane is not detected, confirming that cobalt hosted in manganese oxides is effectively released. Cobalt still remains in iron-rich micro-areas, containing 1.20% and 0.97% Co, and goethite, is difficult to dissolve under the room-temperature reductive acid leaching conditions. After the addition of Tween 20, calcium is distributed sparsely and diffusely in the residue, indicating more complete dissolution of dolomite. Tween 20 lowers the liquid-solid interfacial tension, improves the wettability of gangue surfaces, and weakens the physical encapsulation of gangue such as dolomite, thereby exposing locked copper and cobalt minerals and enhancing their dissolution; however, it cannot destroy the dense goethite lattice. The results show that SMBS reductive acid leaching converts sparingly soluble Co(Ⅲ) hosted in manganese oxides into soluble Co(Ⅱ) and enables efficient synchronous extraction of copper and cobalt, while residual cobalt associated with goethite limits further improvement of cobalt leaching. The process is applicable to oxidized copper-cobalt ores in which psilomelane is the main cobalt-bearing mineral and the goethite content is limited.

Key words: oxidized copper-cobalt ore; synchronous leaching; reductive leaching; sodium metabisulfite; Tween 20

Received date: 2026-10-09 **Revised date:** 2026-10-15 **Accepted date:** 2026-10-16

Foundation item: Project(2022YFC2904604) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(52404418) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2026GDWDZC-02) supported by the 2026 Stability Support Project for Scientific Research Institutions of Guangdong Province

First author: Jiao Aobo; Tel: +86-15616166956; E-mail: jiaoaobo@grre.gd.cn

Corresponding author: Lü Xianjin; Tel: +86-18922154677; E-mail: lyuxj@grre.gd.cn