硫精矿焙烧—浸出液中铜和钴的选择性萃取分离研究

刘佳兴[1],徐文涛[1],周振华[2],张占峰[2],杨帅峰[2],
杨秀莹[2],李玉鹏[2],韩百岁[1]

(1.辽宁科技大学 矿业工程学院,辽宁 鞍山 114051;
2.承德宝通矿业有限公司,河北 承德 067000)

摘要:针对低品位硫精矿焙烧—浸出液中铜、钴伴生分离难的问题,研究了采用协同萃取—反萃取—化学沉淀联合分离工艺从中分离回收铜、钴。结果表明:采用 P204+P507 作萃取剂,在萃原液 pH=3、V_o∶V_a=1∶1、反应时间 10 min 条件下,铜萃取率达 99.31%;采用 N235+C272 作萃取剂,在铜萃余液 pH=4、V_o∶V_a=2∶1、反应时间 10 min 条件下,钴萃取率为 99.63%;再用 0.2 mol/L H_2SO_4 作反萃剂,铜和钴反萃取率分别可达99.65%和98.65%;最后,采用 NaOH 作沉淀剂,可制纯度99.90%的 $Cu(OH)_2$ 产品,采用 $NaCO_3$ 作沉淀剂,可获得纯度99.99%的 $CoCO_3$ 产品。该联合分离工艺能实现铜、钴的高效分离,同时能制备出高纯产物,可为低品位硫精矿资源的综合利用提供一种可行的技术途径,对缓解我国铜钴资源紧缺具有一定意义。

关键词:铜;钴;分离;协同萃取;化学沉淀

中图分类号:TF803.24　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)01-0083-07

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.01.012

铜、钴是重要的战略矿产资源,广泛应用于机械、冶金、国防军工、新能源等领域[1-4]。钴主要来源于砂岩型铜矿床,常与铜共伴生[5-7]。当前,随着优质矿产资源的不断开采和利用,砂岩型铜矿出现铜、钴品位较低、嵌布粒度较细、矿物组成复杂等问题[8]。目前,我国对铜、钴资源的消费巨大,约占全球消费总量的 60%[9-10],对外依存度较高,资源供应常受到制约[11-12]。因此,若能从二次资源或其他伴生资源中回收有价金属铜、钴,对于提高资源综合利用率和降低对外依赖程度具有重要意义。

用低品位硫精矿制备高纯铜和钴产品的关键是获得高纯铜盐溶液和钴盐溶液,但采用焙烧—浸出工艺时,Cu、Mg、Ca、Al 等金属离子也会与 Co 同时进入到浸出液中,因此须进行分离回收[13]。目前,从此类低浓度溶液中富集Cu、Co的方法主要有溶剂萃取法[14-19]、化学沉淀法和离子交换法等[20-24]。但由于操作过程复杂及离子性质相近等原因,化学沉淀法和离子交换法易出现相互干扰、不同金属离子分离困难等问题;而溶剂萃取法可实现溶液中多组分选择性分离与富集,具有分离效率高、成本低、操作简单及流程短等特点[25-27]。

针对低品位硫精矿焙烧—浸出液中铜、钴伴生分离难度大、传统工艺选择性不足的问题,试验研究采用协同萃取—反萃取—化学沉淀联合分离工艺选择性萃取铜并进一步分离钴,并分别采用 NaOH 和 Na_2CO_3 作沉淀剂以获得高纯产品。系统考察了 pH、相比、反应时间等关键因素对铜、钴分离与回收效果的影响,以期实现酸性浸出液中铜、钴离子的高效分离和高纯产品的制备,进而为低品位硫精矿资源的清洁利用和循环开发提供一种可选择的工艺思路。

收稿日期:2025-08-30;**修订日期**:2025-10-16

基金项目:省教育厅项目(JYTMS20230953)。

第一作者简介:刘佳兴(2002—),男,硕士,主要研究方向为硫化矿湿法冶金。

通信作者简介:韩百岁(1987—),男,蒙古族,博士,副教授,主要研究方向为硫化矿湿法冶金。E-mail:baisui.han@ustl.edu.cn。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

试验用模拟液以某低品位硫精矿经焙烧—浸出所得浸出液为标准制备所得，pH＜1，Cu、Co 质量浓度分别为 0.81、0.36 g/L。

试剂：硫酸、氢氧化钠、氨水、七水硫酸钴、五水硫酸铜、碳酸钠、260# 溶剂油、萃取剂 N235、萃取剂 P204、萃取剂 P507、萃取剂 C272，均为分析纯；水为去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 有机相的制备

将 40%萃取剂与 60%260# 溶剂油置于烧杯中混合，搅拌均匀后加入 30%NaOH 进行皂化处理（皂化率 60%），约 20 min 后转入试剂瓶，备用。

单一萃取剂（P507、C272、N235、P204）与 260# 溶剂油按比例加入 150 mL 烧杯中磁力搅拌混合；协同萃取体系（如 P204＋P507 或 N235＋C272）则先按设定体积比混合各组分，再与 260# 溶剂油按比例置于 250 mL 烧杯中，磁力搅拌混合，随后均按上述方法皂化（皂化率 60%）并留存备用。本研究未对温度进行单独考察，所有试验均在室温条件下完成。

1.2.2 萃取与反萃取

1）萃取。量取一定体积有机相和一定体积浸出液并倒入烧杯中，再将烧杯放在磁力搅拌器上搅拌反应；待反应达到平衡后，转至 125 mL 分液漏斗中，静置 5 min 分相，用 ICP 法测定萃余液中金属离子浓度，计算萃取率 E。计算公式如下：

$$E=\frac{\rho_0 V_0}{\rho_1 V_1+\rho_0 V_0}\times 100\%$$

式中：；ρ_0—负载有机相中某种金属离子质量浓度，mg/L；V_0—负载有机相体积，L；ρ_1—水相（或原相）中某种金属离子质量浓度，mg/L；V_1—水相体积，L。

2）反萃取。将负载有机相与适量浓度的反萃剂（稀硫酸）按一定比例加入到 125 mL 分液漏斗中振荡混合一定时间，之后静置 5 min 分相分液，用 ICP 法测定反萃液中金属离子浓度，计算反萃取率 S。计算公式如下：

$$S=\frac{\rho_a V_a}{\rho_o V_o}\times 100\%$$

式中：ρ_o—有机相中某种金属离子质量浓度，mg/L；ρ_a—反萃取后水相中某种金属离子质量浓度，mg/L；V_a—水相体积，L；V_o—有机相体积，L。

1.2.3 化学沉淀

1）铜沉淀。量取一定体积铜贵液与适量的 3 mol/L氢氧化钠溶液，将二者混合后倒入烧杯中，并将烧杯置于磁力搅拌器上，在搅拌速度 300 r/min下搅拌 5 min，进行铜沉淀；待反应结束后过滤，得到滤液和氢氧化铜沉淀。化学反应方程式如下：

$$CuSO_4+2NaOH=\!=\!=Na_2SO_4+Cu(OH)_2\downarrow$$

2）钴沉淀。取一定体积钴贵液与适量的 1 mol/L Na_2CO_3 溶液，将二者混合后倒入烧杯中，并将烧杯放置于磁力搅拌器上，在搅拌速度 300 r/min 下搅拌 5 min，进行钴沉淀；待反应结束后过滤，得到滤液和碳酸钴沉淀。化学反应方程式如下：

$$CoSO_4+Na_2CO_3\longrightarrow Na_2SO_4+CoCO_3\downarrow$$

2 试验结果与讨论

2.1 萃取

2.1.1 不同萃取剂对萃取的影响

为探究不同萃取剂对萃原液中铜、钴的萃取分离效果，选用 P204、P507、P204＋P507（体积比 3∶1，下同）、C272 和 N235＋C272（体积比 1∶1，下同）作萃取剂，再加入 260# 溶剂油组成有机相。在平衡水相 pH＝3、相比 V_o∶V_a＝1∶1、反应时间 5 min 条件下，考察不同萃取剂对萃取的影响，结果如图 1 所示。

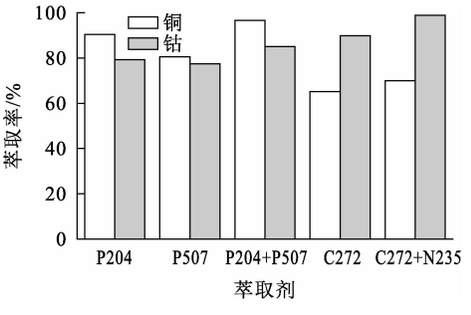


图 1 不同萃取剂对萃取的影响

Fig. 1 Effect of different extractants on extraction

由图 1 可知，不同萃取剂对铜和钴的萃取选择性差异明显：其中，单一萃取剂 P204 和 P507

对铜的萃取率较高，但对钴的萃取率相对较低；而单一萃取剂 C272 对钴的萃取率比 P204 和 P507 高，但试验中发现，其在萃取钴的同时，Al^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+} 等杂质离子也被萃取，对钴的选择性不佳，易造成乳化现象[28]；相较而言，复配萃取体系 N235＋C272 对钴的萃取选择性和稳定性较好，钴萃取率也明显高于单一萃取剂。为实现铜、钴的高效分离，确定后续试验采用 P204＋P507 协同萃取铜、N235＋C272 协同萃取钴。

萃取与反萃取试验工艺流程如图 2 所示。首先用 P204＋P507 协同萃取萃原液中的铜，获得负载铜有机相和萃余液；负载铜有机相用稀硫酸进行反萃取获得铜贵液，铜贵液再加入氢氧化钠获得蓝色氢氧化铜沉淀，有机相可循环利用萃取铜；用 C272＋N235 协同萃取上述萃余液中的钴，负载钴有机相用稀硫酸反萃取获得钴贵液和有机相，有机相循环利用萃取钴；钴贵液加入碳酸钠沉淀得到碳酸钴产品，实现铜、钴的综合回收。

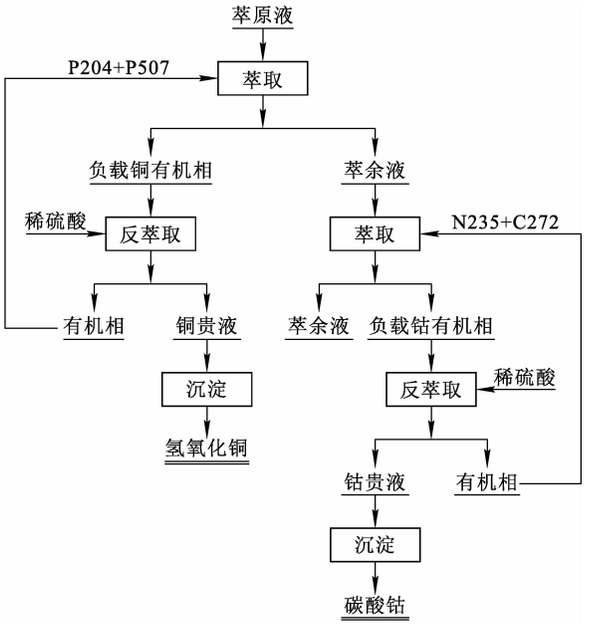


图 2　萃取与反萃取试验工艺流程

Fig. 2　Flowchart of extraction and stripping test process

2.1.2　萃原液初始 pH 对萃取的影响

分别以 30％P204＋10％P507＋60％260# 溶剂油、20％C272＋20％N235＋60％260# 溶剂油作为萃取铜、钴有机相，用稀硫酸和氨水调节萃原液 pH，在室温、萃取相比 V_o ∶ V_a ＝1 ∶ 1、萃取时间5 min条件下，考察萃原液 pH 对铜、钴萃取率的影响，结果如图 3 所示。

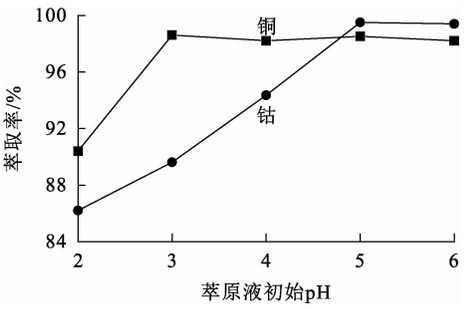


图 3　萃原液初始 pH 对铜、钴萃取率的影响

Fig. 3　Effects of pH on extraction rates of copper and cobalt

由图 3 可知，萃原液初始 pH 对 Co、Cu 萃取率的影响均较大：Cu 萃取率随 pH 升高而升高，pH 从 2 升至 3 时，Cu 萃取率由 90％升至 98.62％，在pH＝3～4区间内变化不大，当pH＞5时，则因部分 Cu^{2+} 可能沉淀而导致结果出现误差；萃原液 pH 在2～5之间时，Co 萃取率呈升高趋势，并在 pH＝5 时，达最大值 99.51％，当pH＞5时则呈小幅下降趋势，这可能是溶液酸度在近中性条件下，部分 Co^{2+} 发生轻微水解形成羟基配合物，或溶液中 Fe^{3+}、Al^{3+} 等杂质离子发生共萃，导致有机相稳定性降低，从而影响萃取所致。综合考虑，确定萃原液初始 pH＝3，此时铜萃余液 pH＝4。

2.1.3　萃取时间对萃取的影响

分别以 30％P204＋10％P507＋60％260# 溶剂油、20％C272＋20％N235＋60％260# 溶剂油作为萃取铜、钴有机相，用稀硫酸和氨水调节萃原液pH＝3，在室温、萃取相比 V_o ∶ V_a ＝1 ∶ 1 条件下，考察萃取时间对铜、钴萃取率的影响，结果如图 4 所示。

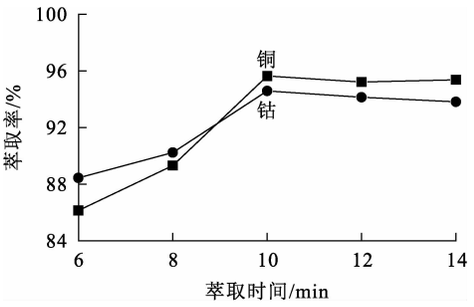


图 4　萃取时间对铜、钴萃取率的影响

Fig. 4　Effect of reaction time on extraction rates of copper and cobalt

由图 4 可知，随萃取时间延长，铜、钴萃取率均呈先升高后缓慢下降趋势：萃取时间从 6 min 延长至 10 min 时，铜萃取率从 86.14% 升至 95.63%，钴萃取率从88.44%升至94.58%；萃取超过 10 min 时，铜、钴萃取率呈小幅下降趋势，这是因为在协同萃取体系中，长时间的搅拌或萃取可能导致油水两相发生乳化现象，增加后期分层时间，导致分层困难，从而影响萃取效果[29]。综合考虑，确定最佳萃取时间为 10 min。

2.1.4 萃取相比对萃取的影响

分别以 30%P204＋10%P507＋60%260# 溶剂油、20%C272＋20%N235＋60%260# 溶剂油作为萃取铜、钴有机相，用稀硫酸和氨水调节萃原液 pH＝3，在室温、萃取时间 5 min 条件下，考察萃取相比 V_o∶V_a 对铜、钴萃取的影响，结果如图 5 所示。

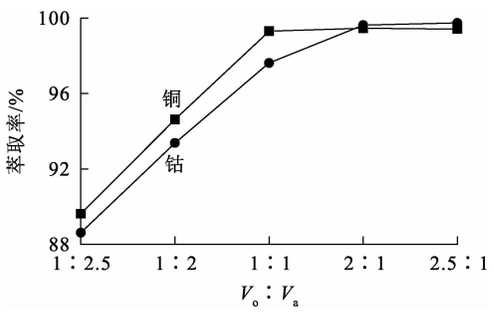


图 5 萃取相比 V_o∶V_a 对铜、钴萃取率的影响

Fig. 5 Effect of extraction phase ratio (V_o∶V_a) on extraction rates of copper and cobalt

由图 5 可知：相比 V_o∶V_a 对铜萃取的影响较为明显，随相比增加，铜萃取率显著上升；V_o∶V_a＝1∶1时，铜萃取率升至99.31%。在V_o∶V_a＝2∶1时，钴萃取率升至 99.63%，表明在萃取体系中对钴萃取效果显著，能使铜、钴得到有效分离。因此相比 V_o∶V_a 大于 1∶1 时，分层时间较长，有轻微乳化现象，有机相利用率较低，损失严重，且主金属损失率也相应提高，经济成本也大幅增加，这是因为有机相体积过大可能导致负载有机相在较低 pH 下发生水解，同时导致萃取过程中分相较慢，产生乳化现象[30]。综合考虑，选择最佳萃取铜的相比 V_o∶V_a 为 1∶1，萃取钴的相比 V_o∶V_a 为2∶1。

根据上述单因素试验确定铜、钴的最佳萃取条件。铜最佳萃取条件为：有机相组成为 30%P204＋10%P507＋60%260# 溶剂油，萃原液pH＝3，萃取相比 V_o∶V_a＝1∶1，萃取时间8 min；钴最佳萃取条件为：有机相组成为 20%C272＋20%N235＋60%260# 溶剂油，铜萃余液 pH＝4，萃取相比 V_o∶V_a＝2∶1，萃取时间 8 min。

2.2 反萃取

由于铜、钴萃取体系主要为硫酸盐体系，故选用硫酸作为反萃剂，分别从负载有机相中反萃铜、钴。试验考察了反萃剂硫酸浓度、反萃取相比 V_o∶V_a 对铜、钴反萃效果的影响。需要说明的是，反萃取时间的影响未做单独考察，参考前人研究结论，同时结合预试验中分相速度，控制反萃取时间为 8 min。

2.2.1 硫酸浓度对反萃取的影响

在反萃取相比 V_o∶V_a＝1∶1、反萃取时间 5 min条件下，考察反萃剂硫酸浓度对负载有机相中铜、钴离子反萃取率的影响，结果如图 6 所示。

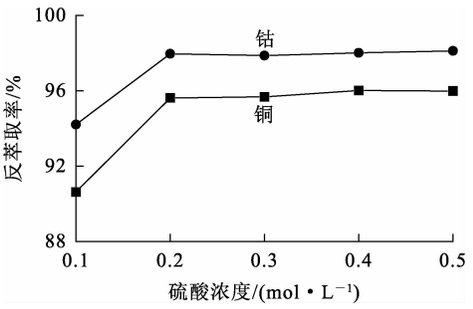


图 6 硫酸浓度对铜、钴反萃取率的影响

Fig. 6 Effect of sulfuric acid concentration on stripping rates of copper and cobalt

由图 6 可知，随硫酸浓度增加，铜、钴反萃取率均呈先升高后趋于平稳趋势：硫酸浓度从 0.1 mol/L升至 0.2 mol/L 时，铜反萃取率由 90.62%升至 95.62%，钴反萃取率从 94.21%升至 97.96%；继续增加硫酸浓度，铜、钴反萃取率升高幅度不明显。这主要是因为随硫酸浓度升高，游离 H^+ 浓度升高，当 H^+ 浓度处于适量范围时，其会与金属-有机配合物中的金属离子竞争配位位点，从而破坏配合物结构并促进金属离子向水相的反萃进行；但硫酸浓度过高时，不利于油水两相充分接触，从而导致反萃速率降低[29]。综合考虑，确定反萃取铜、钴的硫酸浓度均以 0.2 mol/L 为宜。

2.2.2　反萃取相比 V_o ∶ V_a 对反萃取的影响

在硫酸浓度 0.2 mol/L、反萃取时间 5 min 条件下，考察反萃取相比 V_o ∶ V_a 对铜和钴反萃取率的影响，试验结果如图 7 所示。

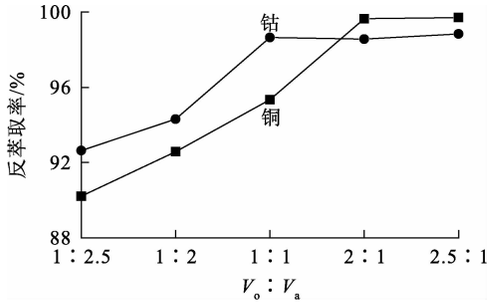


图 7　反萃取相比 V_o ∶ V_a 对铜、钴反萃取率的影响

Fig. 7　Effect of stripping phase ratio (V_o ∶ V_a) on stripping rates of copper and cobalt

由图 7 可知：铜反萃取率在 V_o ∶ V_a 为 1∶2.5 时，仅为 90.21%，当 V_o ∶ V_a 增至 2∶1 时升至 99.65%，接近 100%，之后趋于稳定；钴反萃取率随 V_o ∶ V_a 增大的变化趋势与铜相似，在 V_o ∶ V_a 增至 1∶1 时达 98.65%，之后趋于平稳。这是因为适当增大相比有助于提高金属配合物溶解度，促进其从水相向有机相迁移，从而提升反萃取率，有利于目标金属的富集；但相比过大不仅会造成萃取剂损耗和成本增加，还可能对后续分离与纯化工序造成不利影响。综合考虑，确定铜的反萃取相比 V_o ∶ V_a = 2∶1，钴的反萃取相比 V_o ∶ V_a = 1∶1。

2.3　化学沉淀

2.3.1　铜沉淀

根据预试验结果可知，铜离子在 5 min 内已基本完成沉淀，且延长时间时沉淀率无明显提升，因此选取 5 min 作为沉淀时间。在搅拌速度300 r/min条件下向铜贵液中加入 1 mL 不同质量浓度的 NaOH 溶液进行铜沉淀试验，结果见表 1。

表 1　铜沉淀试验结果

Table 1　Results of copper precipitation test

NaOH 质量浓度/(g·L^{-1})	铜沉淀率/%	氢氧化铜纯度/%
0.3	97.25	99.91
0.5	99.31	99.97
0.7	99.55	99.99

由表 1 看出：随 NaOH 质量浓度增大，铜沉淀率升高，当 NaOH 质量浓度增至 0.7 g/L 时，铜沉淀 5 min 沉淀率为 99.55%，接近 100%；NaOH 质量浓度在 0.3～0.7 g/L 考察范围内，所生成铜沉淀中氢氧化铜纯度均可达 99.9%以上，特别是 NaOH 质量浓度为 0.7 g/L 时，氢氧化铜纯度更高，可达，99.99%，且经检测可知，此条件下氢氧化铜中 Cu 质量分数＞60%，已接近其理论上限值(65%)，满足《高纯工业品氢氧化铜》(HG/T 6328—2024)行业标准中 w(Cu)≥(58%～60%)的要求。

2.3.2　钴沉淀

根据预试验结果可知，钴离子在 5 min 内即可基本完全沉淀，且延长反应时间时，沉淀率无明显提升，因此选定 5 min 作为沉淀时间。在搅拌速度 500 r/min 条件下向钴贵液中加入 1 mL 不同质量浓度的 Na_2CO_3 溶液进行钴沉淀试验，结果见表 2。

表 2　钴沉淀试验结果

Table 2　Results of cobalt precipitation test

碳酸钠质量浓度/(g·L^{-1})	钴沉淀率/%	碳酸钴纯度/%
0.8	97.25	98.28
1.2	99.31	98.77
1.5	99.55	99.01

由表 2 可知：随 Na_2CO_3 质量浓度增大，钴沉淀率升高，当 Na_2CO_3 质量浓度增至 1.5 g/L 时，钴沉淀率达 99.55%，接近 100%；所生成沉淀物中碳酸钴纯度也随 Na_2CO_3 质量浓度增大而升高，当 Na_2CO_3 质量浓度增至 1.5 g/L 时，纯度可达 99.01%，且经检测可知，此条件下碳酸钴中 Co 质量分数约为 46%，已接近其理论上限值(约 50%)，满足《工业碳酸钴》(HG/T 4520—2023)行业标准中 w(Co)≥45%的要求。

3　结论

针对低品位硫精矿焙烧—浸出液，采用协同萃取—反萃—化学沉淀工艺从中分离回收铜、钴是可行的。采用 P204＋P507 协同萃取体系，在萃原液初始 pH＝3、V_o ∶ V_a = 1∶1、反应时间 10 min条件下，铜萃取率可达 99.31%，再用 0.2 mol/L H_2SO_4 反萃铜贵液，铜反萃取率可达 99.65%，最后经 0.7 g/L 氢氧化钠沉淀，获得的

$Cu(OH)_2$ 产品纯度为 99.99%，符合高纯工业品氢氧化铜产品要求。在采用 N235+C272 协同萃取体系，在铜萃余液 pH=4、V_o∶V_a=2∶1、反应时间10 min条件下，钴萃取率为 99.63%，再用 0.2 mol/L H_2SO_4 反萃钴贵液，钴反萃取率为 98.65%，最后经 1.5 g/L 碳酸钠沉淀，可得产品纯度为 99.01%、符合工业级要求的碳酸钴产品。

该联合分离工艺可实现铜、钴的高效分离，并制备高纯铜和钴产品，是低品位硫精矿的高值化利用的新技术途径，对缓解我国铜钴资源紧缺具有现实意义。但试验均在室温下进行，且浸出液杂质含量较低，未对温度因素和杂质行为进行研究，因此关于温度及 Mg^{2+}、Ca^{2+}、Al^{3+} 等杂质离子的影响，还有待进一步考察，并在工艺放大与长期运行条件下验证该工艺的经济性与稳定性。

参考文献：

[1] SHAY A, YAHEL S, RAED A, et al. Catalytically active nano-porous cobalt-palladium alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 891. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161936.

[2] SUN X, LUO X, ZHANG Z, et al. Life cycle assessment of lithium nickel cobalt manganese oxide (NCM) batteries for electric passenger vehicles[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 273. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123006.

[3] 海连富，张晓军，孙永亮，等. 宁夏卫宁北山地区伴生钴矿床地质特征、控矿因素及找矿方向[J]. 地质科技通报，2024，43(5)：55-69.
HAI Lianfu, ZHANG Xiaojun, SUN Yongliang, et al. Geological characteristics, ore-controlling factors and prospecting direction of associated cobalt deposits in Weining Beishan area, Ningxia[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2024, 43(5): 55-69.

[4] 苏慧. 共伴生关键金属市场关联效应研究[D]. 北京：中国地质大学，2024.

[5] 曾瑞垠，祝新友，张雄，等. 海相砂岩型铜矿研究进展及若干问题：以中非加丹加铜矿和云南东川铜矿对比研究为例[J]. 地质通报，2020，39(10)：1608-1624.
ZENG Ruiyin, ZHU Xinyou, ZHANG Xiong, et al. Research progress and some issues on marine sandstone-type copper deposits: a comparative study between the Katanga copper deposit in Central Africa and the Dongchuan copper deposit in Yunnan[J]. Geological Bulletin of China, 2020, 39(10): 1608-1624.

[6] 赵怡然. 钴产业链贸易依赖网络结构对贸易价格的影响研究[D]. 北京：中国地质大学(北京)，2021.

[7] MIKI R, YAMAKI T, UCHIDA M, et al. Hydrogen peroxide-responsive micellar transition from spherical to worm-like in cetyltrimethylammonium bromide/3-fluorophenylboronic acid/fructose system[J]. Colloids and Surfaces: A, 2022, 648. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129418.

[8] 吴强. 复杂钴硫精矿氧化焙烧分离钴硫新工艺及机理研究[D]. 绵阳：西南科技大学，2020.

[9] 段俊，徐刚，汤中立，等. 我国钴资源产业发展现状、问题与对策[J]. 中国工程科学，2024，26(03)：98-107.
DUAN Jun, XU Gang, TANG Zhongli, et al. Current situation, problems and countermeasures of cobalt resource industry development in China[J]. Engineering Science, 2024, 26(3): 98-107.

[10] 韩见，陈其慎，杨雪松，等. 钴资源现状及未来 5—10 年供需形势分析[J]. 中国地质，2023，50(3)：743-755.
HAN Jian, CHEN Qishen, YANG Xuesong, et al. Current situation of cobalt resources and analysis of supply and demand trends in the next 5-10 years[J]. Geology in China, 2023, 50(3): 743-755.

[11] 刘超，陈甲斌. 全球钴资源供需形势分析[J]. 国土资源情报，2020(10)：27-33.
LIU Chao, CHEN Jiabin. Analysis of global cobalt resource supply and demand situation[J]. Land and Resources Information, 2020(10): 27-33.

[12] 沈楼燕，欧阳涛，胡申琛. 浅析非洲某尾矿湿法铜钴项目电积剥片机组改造与升级[J]. 世界有色金属，2022(10)：53-55.
SHEN Louyan, OUYANG Tao, HU Shenchen. Analysis on the transformation and upgrading of the stripping unit in an electrolytic copper-cobalt project from African tailings leaching[J]. World Nonferrous Metals, 2022(10): 53-55.

[13] 杜招鑫，高有飞，赵远方. 溶剂萃取法净化湿法磷酸实验研究[J]. 现代化工，2022，42(增刊 2)：283-286.
DU Zhaoxin, GAO Youfei, ZHAO Yuanfang. Experimental study on purification of wet-process phosphoric acid by solvent extraction[J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(Sup. 2): 283-286.

[14] 马文强，徐盛明，李林艳. 用 Lix984 萃取分离水钴矿浸出液中的铜钴[J]. 矿物学报，2011，31(3)：560-565.
MA Wenqiang, XU Shengming, LI Linyan. Extraction and separation of copper and cobalt from heterogenite leaching solution using Lix984[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2011,

31(3)：560-565.

[15] 冯伟，田皓，梁小龙，等. 用 P204 从除杂后的硫钴精矿浸出液中萃取分离锰和钴[J/OL]. 有色金属科学与工程，1-7 [2025-10-14]. https://link.cnki.net/urlid/36.1311.TF.20250626.1615.002.
FENG Wei，TIAN Hao，LIANG Xiaolong，et al. Extraction and separation of manganese and cobalt from impurity-removed leaching solution of cobalt-bearing sulfide concentrate using P204[J/OL]. Nonferrous Metals Science and Engineering，1-7 [2025-10-14]. https://link.cnki.net/urlid/36.1311.TF.20250626.1615.002.

[16] 胡玥，蔡震雷，张一敏，等. 钒碱浸出液中钒、硅、铝、铬的梯级分离回收[J]. 化工环保，2025，45(04)：571-578.
HU Yue，CAI Zhenlei，ZHANG Yimin，et al. Stepwise separation and recovery of vanadium，silicon，aluminum，and chromium from vanadium alkaline leaching solution[J]. Environmental Protection of Chemical Industry，2025，45(4)：571-578.

[17] JIMÉNEZ CORREA M M，CIANGA SILVAS F P，ALIPRANDINI P，et al. Separation of copper from a leaching solution of printed circuit boards by using solvent extraction with D2EHPA[J].Brazilian Journal of Chemical Engineering，2018，35(3)：1129-1142.

[18] SHEN K Y，LI F，MA W Y，et al. Extraction and separation of vanadium from high-acidity stone coal leaching solution using N235 coupling with hydrogen peroxide[J]. Results in Engineering，2025，22. DOI：10.1016/j.rineng.2025.105245.

[19] 楚广，陈小红，杨天足. 用 Lix973 选择性萃取氨性浸出液中的铜和钴[J]. 中南大学学报(自然科学版)，2016，47(6)：1830-1834.
CHU Guang，CHEN Xiaohong，YANG Tianzu. Selective extraction of copper and cobalt from ammonia leaching solution using Lix973[J]. Journal of Central South University (Science and Technology)，2016，47(6)：1830-183.

[20] 马文杰. $CoFe_2O_4$/层状钛酸盐多相催化剂的制备及活化过一硫酸盐性能[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2016.

[21] 吴宏伟，李占灵，李全民，等. 微晶酚酞预富集-分光光度法测定痕量 Co(Ⅱ)[J]. 分析试验室，2006(8)：30-33.
WU Hongwei，LI Zhanling，LI Quanmin，et al. Determination of trace Co(Ⅱ) by spectrophotometry after preconcentration with microcrystalline phenolphthalein [J]. Laboratory of Analytical Chemistry，2006(8)：30-33.

[22] 刘锦. 湿法炼锌高钴渣处理工艺研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2019.

[23] 荣浩. 混合萃取体系从硫酸盐溶液中萃取铟的研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2016.

[24] HOLISKI C K，HOEKSTRA L，BECKER N，et al. Exploration of synergic solvent extraction and extraction chromatographic materials for the separation of ^{161}Tb from enriched ^{160}Gd targets[J]. Journal of Chromatography A，2025，1736. DOI：10.1016/j.chroma.2025.465869.

[25] 李伟鑫，张荣荣，刘勇奇，等. 用 Cyanex272 从硫酸盐体系中萃取除铝[J]. 湿法冶金，2021，40(2)：159-162.
LI Weixin，ZHANG Rongrong，LIU Yongqi，et al. Extraction of aluminum from sulfate system using Cyanex 272 [J]. Hydrometallurgy of China，2021，40(2)：159-162.

[26] 高立刚，徐靖宸，李中林，等. P204＋P507 从钴浸出液中协同萃取除钙锰铜锌[J]. 有色金属(冶炼部分)，2022(12)：34-41.
GAO Ligang，XU Jingchen，LI Zhonglin，et al. Synergistic extraction of calcium，manganese，copper，and zinc from cobalt leaching solution using P204＋P507[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)，2022(12)：34-41.

[27] 徐文涛，周振华，杨帅峰，等. 基于焙烧-浸出工艺从某硫精矿中回收铜、钴[J]. 中国冶金，2025，35(4)：132-144.
XU Wentao，ZHOU Zhenhua，YANG Shuaifeng，et al. Recovery of copper and cobalt from a sulfide concentrate based on roasting-leaching process[J]. China Metallurgy，2025，35(4)：132-144.

[28] 宋强，童雄，谢贤，等. 溶剂萃取法分离提取镍和钴的研究现状及展望[J]. 中国有色金属学报，2023，33(6)：1957-1971.
SONG Qiang，TONG Xiong，XIE Xian，et al. Research progress and prospects on separation and extraction of nickel and cobalt by solvent extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2023，33(6)：1957-1971.

[29] ZHANG W J，XIAN X，XIONG T，et al. Study on the effect and mechanism of impurity aluminum on the solvent extraction of rare earth elements (Nd，Pr，La) by P204-P350 in chloride solution[J]. Minerals，2021，11(1)：61.

[30] GALHOUM A A，MOHAMED B T，ABDULMOTELEB S S，et al. Solvent extraction of titanium(Ⅳ) from orthophosphoric acid media using Aliquat-336/kerosene and stripping with nitric acid[J]. Hydrometallurgy，2025，231.

(下转第 96 页)

Extraction of Aluminum from Purification Slag of Typical Ionic-type Rare Earth Ore

WANG Guishuo[1,2], LIU Huiwu[1,2], LIANG Gengyu[1,2], LIU Zhongchen[1,2], CHENG Hao[1,2], ZHANG Tianpu[2]

(1. *China Nuclear Mining Science and Technology Corporation, CNNC, Beijing* 101149, *China*;
2. *Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing* 101149, *China*)

Abstract: Aluminum ammonium reaction cooling crystallization technology was studied to extract aluminum from purification slag of typical ion-type rare earth ore and prepare ammonium alum. The effects of ammonium sulfate dosage, reaction temperature, reaction time, and cooling crystallization temperature on the aluminum crystallization rate were investigated. The results show that under the conditions of molar ratio of ammonium to aluminum of 1.3/1, mass concentration of ammonium sulfate solution of 760 g/L, reaction temperature of 60 ℃, reaction time of 120 min, and cooling temperature of 5 ℃, the aluminum crystallization rate is 94.8%, and the obtained ammonium alum product meets the national standard. The process can effectively achieve the efficient extraction and recovery of aluminum elements from the impurity slag, and has good economic benefits.

Key words: ionic-type rare earth ore; purification slag; leaching; aluminum; recovery; cooling crystallization; ammonium alum

(上接第 89 页)

Selective Extraction and Separation of Copper and Cobalt from Roasting-Leaching Solution of Pyrite Concentrate

LIU Jiaxing[1], XU Wentao[1], ZHOU Zhenhua[2], ZHANG Zhanfeng[2], YANG Shuaifeng[2], YANG Xiuying[2], LI Yupeng[2], HAN Baisui[1]

(1. *School of Minging Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan* 114051, *China*;
2. *Baotong Mining Company Limited, Chengde* 067000, *China*)

Abstract: To address the difficulty of separating copper and cobalt coexisting in the leaching solution of low-grade sulfide concentrates after roasting, a combined process of synergistic extraction-stripping-chemical precipitation was investigated to recover copper and cobalt. The results show that using P204+P507 as the extractant achieves copper extraction rate of 99.31% under the conditions of original station pH = 3, V_o : V_a = 1 : 1, and reaction time of 10 min. When N235 + C272 was used as the extractant at copper extract residue pH=4, V_o : V_a = 2 : 1 and reaction time of 10 min, the cobalt extraction rate reaches 99.63%. Using 0.2 mol/L H_2SO_4 as the stripping agent results in stripping efficiencies of 99.65% for copper and 98.65% for cobalt. With NaOH and Na_2CO_3 as precipitants, $Cu(OH)_2$ with a purity of 99.90% and $CoCO_3$ with a purity of 99.99% are obtained. The combined separation process can achieve efficient separation of copper and cobalt and produce high-purity products, providing a feasible technical approach for the comprehensive utilization of low-grade sulfur concentrate resources and having certain significance in alleviating the shortage of copper and cobalt resources in China.

Key words: copper; cobalt; separation; synergistic extraction; chemical precipitation