用盐酸-双氧水体系浸出低品位铅冰铜试验研究

冯金婷[1,2],汤海波[3],吴　洋[1],张芳芳[1],司金凤[1,2],秦庆伟[2]

(1.山东工业职业学院 冶金与汽车工程学院,山东 淄博　256414;
2.武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用教育部重点实验室,湖北 武汉　430081;
3.中化学大江环保科技股份有限公司,湖北 黄石　435005)

摘要:研究了用盐酸-双氧水体系从低品位铅冰铜中浸出有价金属,考察了盐酸初始质量浓度、双氧水用量、液固体积质量比、浸出温度、浸出时间对铜、铁、铅浸出率的影响。结果表明:在盐酸初始质量浓度 150 g/L、双氧水与铅冰铜质量比 3∶1、液固体积质量比 9∶1、浸出温度 50 ℃、浸出时间 2 h 适宜条件下,Cu 浸出率可达 90.21%,Fe 浸出率为 33.49%,Pb 浸出率为 31.19%,Au、Ag 富集在渣中,实现了与铜的高效浸出。

关键词:低品位铅冰铜;盐酸;双氧水;浸出;铜

中图分类号:TF803.21;TF812　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)01-0058-05

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.01.009

铅冰铜是火法炼铅过程中的副产品,其主要组成元素为 Fe、Pb、Zn、Cu、S 等,这些元素主要以金属硫化物形式存在。由于原料和熔炼工艺的不同,所生成的铅冰铜在组成上差异较大[1-2]。

目前,处理铅冰铜的方法主要分为火法和湿法。火法存在环境污染大、有价金属直收率低等缺陷,湿法具有分离效果好、粉尘和有害气体产生量少、操作条件较好等优点[3-6]。目前,湿法浸出铅冰铜的相关研究已有很多,如采用单独氧压浸出法或铅冰铜与烟灰混合浸出法浸出铜、锌,均能获得较好的浸出效果,但混合浸出法效果相对更佳[7];通过控制电位选择性氯化浸出铅冰铜,铜、铅、银能得到有效分离,效果较理想[8];采用 HCl-H_2O_2 体系在常压下氧化浸出铅冰铜,工艺流程简单,铅、金、银等有价金属回收率较高[9];采用 H_2SO_4-H_2O_2 体系,在常压下氧化浸出铅冰铜,金、银等贵金属几乎全部进入渣中,可实现与铜的高效分离[10];采用氯化铁浸出铅冰铜,铅、银浸出率仅为 1.54%、0.84%,可实现铜与铅、银等的初步分离[11]。上述试验研究对象多为品位较高的铅冰铜,而低品位铅冰铜中 Cu、Pb、Zn 等有价金属含量相对较低,若采用火法吹炼处理,不仅流程复杂,还存在铅蒸汽和含铅粉尘逸出的风险。因此,试验研究了采用盐酸-双氧水混合溶液浸出低品位铅冰铜,考察了盐酸初始质量浓度、双氧水用量、液固体积质量比、浸出温度与时间对 Cu、Fe、Pb 浸出的影响,以期为低品位铅冰铜资源利用提供一种可选择的方法。

1　试验部分

1.1　试验原料

低品位铅冰铜:取自湖北某公司火法炼铅生产线,经破碎、球磨筛分至－100 目。低品位铅冰铜的 ICP 分析结果见表 1。可以看出,铅冰铜的主要成分为 Fe、S、Zn、Cu、Pb 等。

表 1　低品位铅冰铜的 ICP 分析结果
Table 1　ICP analysis results of low-grade lead matte　%

Cu	Fe	Pb	S	Zn	As
4.78	47.75	5.00	21.09	7.28	0.21

低品位铅冰铜的 XRD 分析结果和 SEM 形貌如图 1、2 所示。从图 1 看出:低品位铅冰铜的主要物相为 FeS、ZnS、Cu_2S、PbS 等硫化物相,成

收稿日期:2024-03-20;**修订日期**:2025-08-25

基金项目:2024 年黄石市揭榜制项目;中央引导地方科技发展资金项目(2023EGA040);湖北省重点研发专项(2023BCB144)。

第一作者简介:冯金婷(1996—),女,硕士,助教,主要研究方向为冶金资源、能源与环境。

分组成复杂。从图 2 看出：铅冰铜形貌不规则，表面疏松多孔，易粉化，裂纹缝隙多，颗粒大小不均，很难解离。

试验试剂：浓盐酸、双氧水，均为分析纯。

试验仪器：DF-101S 型集热式磁力搅拌器、SHB-Ⅲ型循环水式真空泵、MS1003TS 型电子天平、ZKF040 型电热真空干燥箱、DZS-706F 型多参数分析仪、D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪、NOVA400 型场发射扫描电子显微镜、锥形瓶、烧杯、量筒等。

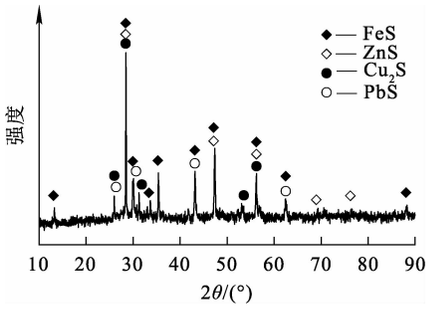


图 1　低品位铅冰铜的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD pattern of low-grade lead matte

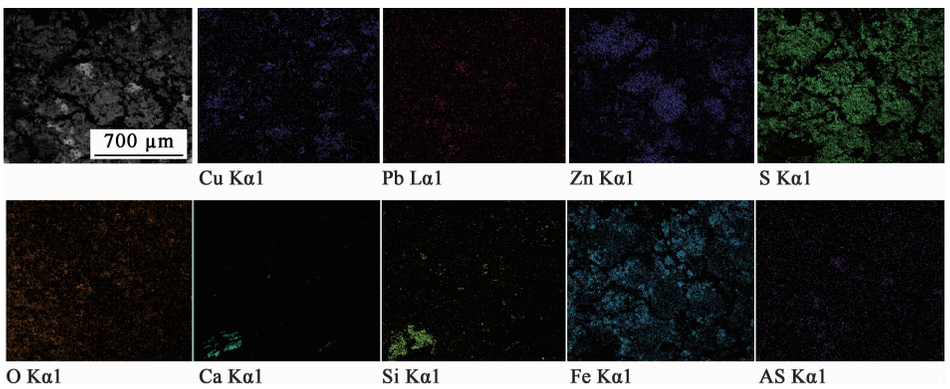


图 2　低品位铅冰铜的 SEM 形貌及相关元素分布

Fig. 2　SEM morphology and distribution maps of related elements of low-grade lead matte

1.2　试验原理

铅冰铜中的 Cu_2S、FeS、PbS 等主要硫化物在盐酸-双氧水体系中发生的主要化学反应如下：

$$Cu_2S+5H_2O_2+2HCl=\!=\!=CuCl_2+CuSO_4+6H_2O$$

$$6FeS+27H_2O_2+6HCl=\!=\!=2FeCl_3+2Fe_2(SO_4)_3+30H_2O$$

$$PbS+H_2O_2+2HCl=\!=\!=PbCl_2+S+2H_2O$$

$$PbCl_2+2HCl(浓)=\!=\!=H_2[PbCl_4]$$

考虑到 Fe、Pb 浸出率较高会增加试剂消耗量，从而增加成本，因此试验主要考察 Cu、Fe 和 Pb 浸出率。

1.3　试验方法

每次称取铅冰铜 10 g 放入锥形瓶中，将配制好的盐酸加入到锥形瓶中，再将双氧水按设定用量缓慢加入到锥形瓶中，在瓶口覆盖一层塑料膜。水浴锅预热至设定温度，将锥形瓶放入水浴锅中，开始计时，在恒定搅拌速度(400 r/min)下进行搅拌。水浴锅开启至设定时间后，抽滤，取滤液分析铜、铁、铅含量，计算浸出率 x_B。计算公式为：

$$x_B=\frac{\rho_B V}{m w_B}\times 100\%$$

式中：ρ_B—浸出液中金属(铜、铁、铅)质量浓度，g/L；V—浸出液体积，L；m—原料质量，g；w_B—原料中金属(铜、铁、铅)质量分数，%。

2　试验结果与讨论

2.1　浸出温度的影响

取低品位铅冰铜 10 g，在盐酸初始质量浓度 150 g/L、浸出时间 2 h、液固体积质量比 9∶1、双氧水与铅冰铜质量比 3∶1 条件下，考察浸出温度对铜、铁、铅浸出率的影响，结果如图 3 所示。

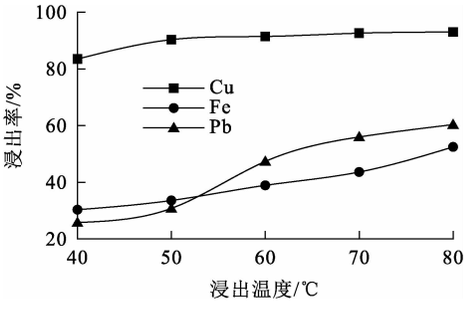


图 3　浸出温度对铜、铁、铅浸出率的影响

Fig. 3　Effect of leaching temperature on leaching rates of copper, iron and lead

从图 3 看出：Cu 浸出率随浸出温度升高而升高，当温度升至 50 ℃后，Cu 浸出率趋于稳定；温度升至 50 ℃时，Fe 浸出率仍处于较低水平，而超过 50 ℃后，Fe 浸出率均有明显升高。原因可能是温度越高，双氧水分解反应变得越剧烈，金属硫化物氧化不充分，而 Cu_2S 溶解度比 FeS 低很多，所以在常压下 Cu_2S 很难溶出，导致铜浸出率升高缓慢。Pb 浸出率在温度升至 50 ℃后升幅变大，这可能是因为温度越高，微溶的 $PbCl_2$ 与盐酸形成的配合物越多，使 Pb 浸出率升高。综合考虑，确定适宜的浸出温度为 50 ℃。

2.2 浸出时间的影响

取低品位铅冰铜 10 g，在盐酸初始质量浓度 150 g/L、浸出温度 50 ℃、液固体积质量比 9∶1、双氧水与铅冰铜质量比 3∶1 条件下，考察浸出时间对铜、铁、铅浸出率的影响，结果如图 4 所示。

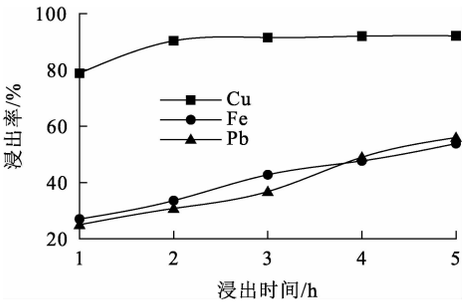


图 4 浸出时间对铜、铁、铅浸出率的影响

Fig. 4 Effect of leaching time on leaching rates of copper, iron and lead

从图 4 看出：Cu 浸出率随浸出时间延长而升高，当浸出 2 h 后，基本稳定在 90%～91%，而 Fe、Pb 浸出率随浸出时间延长而不断升高。用多参数分析仪测定溶液电位可知，电位由浸出初始时的456.8 mV缓慢降至432.7 mV之后趋于稳定的时间大概需要 100 min，在此过程中，铅冰铜中的硫快速由 S^{2-} 转变为单质 S，S 再快速转变为 SO_4^{2-}，浸出过程的氧化反应在 2 h内最为剧烈。综合考虑，确定适宜的浸出时间为 2 h。

2.3 盐酸初始质量浓度的影响

取低品位铅冰铜 10 g，在浸出温度 50 ℃、浸出时间 2 h、液固体积质量比 9∶1、双氧水与铅冰铜质量比 3∶1 条件下，考察盐酸质量初始浓度对铜、铁、铅浸出率的影响，结果如图 5 所示。

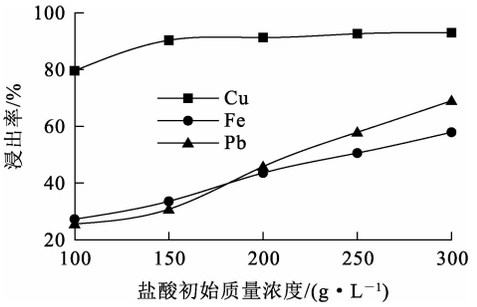


图 5 盐酸初始质量浓度对铜、铁、铅浸出率的影响

Fig. 5 Effect of initial mass concentration of hydrochloric acid on leaching rates of copper, iron and lead

从图 5 看出：Cu 浸出率随盐酸初始质量浓度增大而升高，当盐酸初始质量浓度增至 150 g/L 后，基本稳定在 90%～91%；而随盐酸初始质量浓度增大，Fe、Pb 浸出率升高，尤其在 150 g/L 后快速升高。Fe 浸出率快速升高的主要原因是 FeS 被双氧水氧化成 Fe_2O_3 后，在酸度较低条件下易生成沉淀，当盐酸质量浓度不断增大时，沉淀会大量溶解，导致 Fe 浸出率快速升高；Pb 浸出率快速升高的原因是 PbS 在浸出过程中会生成微溶的 $PbCl_2$，当盐酸质量浓度不断增大时，溶解在酸中的 $PbCl_2$ 增多，进而形成配合物，使 Pb 浸出率明显升高。综合考虑，确定适宜的盐酸初始质量浓度为 150 g/L。

2.4 双氧水用量的影响

取低品位铅冰铜 10 g，在盐酸初始质量浓度 150 g/L、浸出温度 50 ℃、浸出时间 2 h、液固体积质量比 9∶1 条件下，考察双氧水用量(与铅冰铜的质量比)对铜、铁、铅浸出率的影响，结果如图 6 所示。

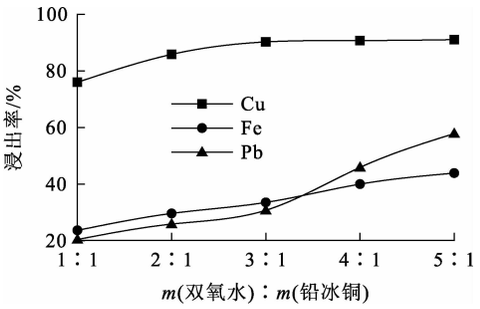


图 6 双氧水用量对铜、铁、铅浸出率的影响

Fig. 6 Effect of hydrogen peroxide dosage on leaching rates of copper, iron and lead

从图 6 看出：Cu 浸出率随双氧水与铅冰铜质量比增大而升高，当二者质量比增至 3∶1 后，基本稳定在 90%～91%；而 Fe、Pb 浸出率在双氧水用量较少时较低，随双氧水用量增大呈升高趋势。考虑到加入的双氧水越多，在液固体积质量比一定条件下，盐酸用量越少，不利于浸出，所以确定适宜的双氧水质量与铅冰铜质量比为 3∶1。

2.5　液固体积质量比的影响

取低品位铅冰铜 10 g，在盐酸初始质量浓度 150 g/L、浸出温度 50 ℃、浸出时间 2 h、双氧水与铅冰铜质量比 3∶1 条件下，考察液固体积质量比对铜、铁、铅浸出率的影响，结果如图 7 所示。

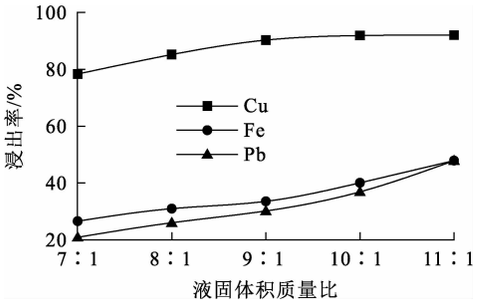


图 7　液固体积质量比对铜、铁、铅浸出率的影响

Fig. 7　Effect of liquid volume to solid mass ratio on leaching rates of copper, iron and lead

从图 7 看出：Cu 浸出率随液固体积质量比增大而升高，当液固体积质量比增至 9∶1 后，基本稳定在 90%～94%；而 Fe、Pb 浸出率随液固体积质量比增大而明显升高。这是因为当液固体积质量比较小时，铅冰铜与浸出液反应速率缓慢，反应不充分；当液固体积质量比增大时，添加的盐酸量增加，溶液中 H^+ 也随之增加，有利于加快固液相之间的传质速度，促使整个浸出反应速度加快，浸出更彻底；液固体积质量比继续增至 9∶1 后，铜浸出反应基本完成，继续增大液固体积质量比只会使 Fe、Pb 继续浸出，增加液固分离设备负荷和浸出剂的损耗。综合考虑，确定适宜的液固体积质量比为 9∶1。

2.6　综合验证试验

基于上述单因素试验，确定最佳浸出条件为：盐酸初始质量浓度 150 g/L，双氧水与铅冰铜质量比 3∶1，液固体积质量比 9∶1，浸出时间 2 h，浸出温度 50 ℃。在该条件下进行 3 组平行试验，最终得到的渣量在 7 g 左右，渣率为 70%，残余渣中的铜、铁、铅浸出率见表 2。可以看出：铜、铁、铅平均浸出率分别为90.21%、33.49%、31.19%，说明试验结果具有重现性。

表 2　综合验证试验结果

Table 2　Comprehensive verification test results

组别	Cu 浸出率/%	Fe 浸出率/%	Pb 浸出率/%
1	90.34	33.21	31.23
2	90.41	34.04	31.07
3	89.87	33.21	31.28
平均	90.21	33.49	31.19

最佳试验条件下所得浸出渣的 XRD 分析结果如图 8 所示。可以看出：浸出渣的主要成分是 FeS 和 ZnS，没有铜的物相出现，说明铜基本被浸出完全，浸出效果较好。

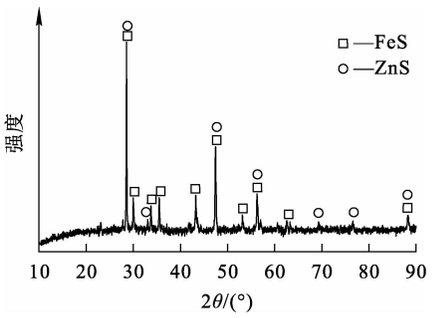


图 8　浸出后铅冰铜的 XRD 图谱

Fig. 8　XRD pattern of low-grade lead matte

3　结论

低品位铅冰铜中硫、铁含量较高，铜、铅含量均偏低，在盐酸-双氧水体系中，当溶液氧化性高、pH 较低时有利于铜、铁、铅的浸出。在盐酸初始质量浓度 150 g/L、双氧水与铅冰铜质量比 3∶1、液固体积质量比 9∶1、浸出时间 2 h、浸出温度 50 ℃最佳试验条件下，Cu 浸出率可达90.21%，此时 Fe、Pb 浸出率为33.49%、31.19%，金、银等贵金属留在渣中，可实现与 Cu 的分离和富集，浸出效果较好。

该法操作过程简单，金属浸出率高，但采用双氧水作为氧化剂虽有利于提高铅冰铜中铜浸出率，但会使部分铁和铅溶解，影响富氧侧吹炼铅的收率，后续将对采用硫酸体系的可行性进行进一步研究。

参考文献：

[1] 翟秀静，谢锋. 重金属冶金学[M]. 2 版. 北京：冶金工业出版社，2019.

[2] 冯金婷，秦庆伟，汤海波，等. 用加压氨浸法从低品位铅冰铜中浸出铜锌试验研究[J]. 湿法冶金，2023，42(1)：8-12.
FENG Jinting，QIN Qingwei，TANG Haibo，et al. Ammonia leaching of Cu and Zn from low grade lead matte by oxygen pressure[J]. Hydrometallurgy of China，2023，42(1)：8-12.

[3] 侯新刚，张琰，张霞. 从铜转炉烟灰中浸出铜锌试验研究[J]. 湿法冶金，2011，30(1)：57-59.
HOU Xingang，ZHANG Yan，ZHANG Xia. Leaching of copper and zinc from copper converter dust with sulfuric acid[J]. Hydrometallurgy of China，2011，30(1)：57-59.

[4] 肖峰，杨天足. 碱性高压处理铅冰铜过程中铜的行为研究[J]. 金属材料与冶金工程，2011，39(2)：7-11.
XIAO Feng，YANG Tianzu. Studies on the behavior of copper in the process of pressure alkali treating lead copper matte[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering，2011，39(2)：7-11.

[5] 王火印，吴玲，李永祥，等. 湿法富集铅冰铜中的贵金属[J]. 湿法冶金，2014，33(1)：16-19.
WANG Huoyin，WU Ling，LI Yongxiang，et al. Hydrometallurgical beneficiation of precious metals in lead copper matte[J]. Hydrometallurgy of China，2014，33(1)：16-19.

[6] 王海云，俞小花，华宏全，等. 从铅冰铜浸出液中萃取分离铜[J]. 矿冶，2014，23(6)：43-46.
WANG Haiyun，YU Xiaohua，HUA Hongquan，et al. separation and recovery of copper from leaching liquor of lead matte[J]. Mining and Metallurgy，2014，23(6)：43-46.

[7] 谌宏海，罗立群，王明细，等. 铅冰铜氧压浸出铜锌试验研究[J]. 中国矿业，2020，29(1)：85-89.
SHEN Honghai，LUO Liqun，WANG Mingxi，et al. Leaching copper and zinc from lead copper matte by pressure oxidative leaching[J]. China Mining Magazine，2020，29(1)：85-89.

[8] 文剑锋，杨天足，王安，等. 铅冰铜控制电位选择性氯化浸出[J]. 湖南有色金属，2011，27(1)：24-29.
WEN Jianfeng，YANG Tianzu，WANG An，et al. Chlorination-leaching of lead-matter at controlled potential[J]. Hunan Nonferrous Metals，2011，27(1)：24-29.

[9] 蒋朝金，黄海飞，杨跃新. 铅冰铜盐酸浸出试验研究[J]. 湖南有色金属，2015，31(4)：36-38.
JIANG Zhaojin，HUANG Haifei，YANG Yuexin. Experimental study on acid leaching of lead matte[J]. Hunan Nonferrous Metals，2015，31(4)：36-38.

[10] 周崇松，胡婕，李溪，等. 从铅冰铜渣中绿色浸铜工艺研究[J]. 山东化工，2016，45(11)：6-8.
ZHOU Chongsong，HU Jie，LI Xi，et al. Study on the green technique of copper extraction from lead-matte slag[J]. Shandong Chemical Industry，2016，45(11)：6-8.

[11] 谭霖. 氯化铁浸出铅冰铜的工艺研究[J]. 湖南有色金属，2020，36(1)：29-31.
TAN Lin. Technique for leaching lead matte with ferric chloride[J]. Hunan Nonferrous Metals，2020，36(1)：29-31.

Leaching of Metal Values from Low-grade Lead Matte Using Hydrochloric Acid and Hydrogen Peroxide Mixed Solution

FENG Jinting[1,2]，TANG Haibo[3]，WU Yang[1]，ZHANG Fangfang[1]，SI Jinfeng[1,2]，QIN Qingwei[2]

(1. *School of Metallurgical and Automotive Engineering，Shandong Vocational College of Industry，Zibo* 256414，*China*；
2. *Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization，Ministry of Education，Wuhan University of Science and Technology，Wuhan* 430081，*China*；
3. *CNCEC-EEC Dajiang Environmental Protection Technology Co.，Ltd.，Huangshi* 435005，*China*)

Abstract：The leaching of valuable metals from low-grade lead matte using hydrochloric acid and hydrogen peroxide mixed solution was studied. The effects of initial mass concentration of hydrochloric acid，hydrogen peroxide dosage，ratio of liquid volume to solid mass，leaching temperature and time on the leaching rates of copper，iron and lead were investigated. The results show that under the optimum conditions of hydrochloric acid mass concentration of 150 g/L，hydrogen peroxide to lead matte mass ratio of 3∶1，liquid volume to solid mass ratio of 9∶1，leaching temperature of 50 ℃ and leaching time of 2 h，the leaching rates of Cu，Fe and Pb can reach 90.21%，33.49%，31.19%，respectively，and Au and Ag are enriched in the resiclue. Efficient separation from copper is achieved.

Key words：low-grade lead matte；hydrochloric acid；hydrogen peroxide；leaching；copper