

冶炼工艺

引文格式:周贤坤,李梦颖,王清良,等.碱性赖氨酸体系对电镀污泥中铜的选择性络合浸出[J].中国有色冶金,2026,55(3):43-53.

ZHOU Xiankun, LI Mengying, WANG Qingliang, et al. Selective complexation leaching mechanism of copper from electroplating sludge by using alkaline lysine solution[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(3): 43-53.

碱性赖氨酸体系对电镀污泥中铜的选择性络合浸出

周贤坤,李梦颖,王清良,李钰铭,胡芳,雷治武

(南华大学资源环境与安全工程学院,湖南衡阳 421001)

[摘要] 我国每年产生电镀污泥超1 000万t,该污泥中含有大量的重金属(如Cr、Cu、Ni等),传统湿法冶金技术(酸浸、碱浸、氨浸等)处理电镀污泥存在二次污染及设备腐蚀等问题;氨基酸对亲铜金属(Cu、Ag、Au等)具有高亲和力,且生成的络合物稳定,成为湿法冶金领域的研究热点。本研究提出采用氨基酸络合浸出电镀污泥中铜的工艺,系统考察了不同氨基酸对电镀污泥中铜浸出率的影响,在确定采用赖氨酸作为浸出剂的基础上,通过单因素试验得到了最优浸出工艺条件,并进行了综合条件试验,对所得产物进行了表征,得到以下主要结论。选取精氨酸、瓜氨酸、甘氨酸、谷氨酰胺、茶氨酸和赖氨酸进行浸出试验,其中赖氨酸在0.2 mol/L的较低浓度下,仅需6 h即可实现接近完全的铜浸出(>99%),具有生产应用潜力,其他均不符合生产需求;赖氨酸浸出电镀污泥中铜的最佳工艺参数为赖氨酸浓度0.75 mol/L、液固比50:1、温度328 K、浸出时间5 h,该条件下,铜浸出率达到93%;同时,其他有价金属成分几乎未被浸出,说明赖氨酸对电镀污泥中的铜具有选择浸出性能;赖氨酸络合浸出铜的机理为 -COO^- 和 -NH_2 与铜离子络合, -NH_2 比 -COO^- 更易与 Cu^{2+} 配位;动力学分析表明,浸出过程遵循混合扩散控制机制,表观活化能为36.5 kJ/mol。相较于现有的甘氨酸浸出体系反应速度慢的问题,赖氨酸对铜具有浸出速率更快、选择性更好的明显优势,该研究结果为重金属污染物的无害化处置及其中有价金属的绿色回收提供了新的思路。

[关键词] 电镀污泥;铜回收;氨基酸络合浸出;赖氨酸浸取;选择性浸出;混合扩散控制

[中图分类号] TF803.2*1; X758 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6103(2026)03-0043-11

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.03.005

0 引言

电镀污泥作为电镀废水处理的末端副产物,因其高重金属含量(如Cr、Cu、Ni等)及潜在环境风险,已成为全球关注的固体废物治理难题^[1]。据统计,

我国年产电镀污泥超1 000万t,美国与欧盟分别达130万t和15万t,其规模化处理与资源化利用亟待突破^[2,3]。电镀污泥中重金属多以可溶性氧化物及氢氧化物形态赋存^[4,5]。传统湿法冶金技术(酸浸、碱浸、氨浸等)^[6-10]虽能实现高效回收(如硫酸浸出铜的浸出率可达90%^[11]),但存在二次污染风险(如强酸/碱废液排放)及设备腐蚀等问题。因此,开发环境友好、选择性强的绿色浸出技术对重金属回收领域具有重要科学价值与工程意义。

近年来,氨基酸作为无毒、可降解的络合试剂,因其对亲铜金属(Cu、Ag、Au等)的高亲和力及络合物稳定性,逐渐成为湿法冶金领域的研究热点。例

[收稿日期] 2026-01-28 [修订日期] 2026-03-09

[录用日期] 2026-03-11 [出版日期] 2026-06-01

[第一作者] 周贤坤(2005—),男,湖南衡阳人,本科生,研究方向为工业固废资源化利用。

[通信作者] 雷治武(1990—),男,讲师,硕士生导师,研究方向为工业固废资源化利用。

[基金项目] 国家自然科学基金(52204363);湖南省教育厅研究项目(22B0440);湖南省大学生创新创业训练计划(202510555053)。

如,Chen等^[12]采用甘氨酸-H₂O₂体系从电子废弃物中浸出铜,优化条件下浸出效率达94.08%;Huang等^[13]基于碱性甘氨酸溶液实现了铜渣中铜的选择性分离;Huang等^[14]进一步验证了甘氨酸对锌钴渣中Zn(93.81%)与Co(87.64%)的高效浸出能力;半胱氨酸与谷氨酸亦被证明可高效浸出过渡金属(Li浸出率>92%,Ni/Co/Mn>97%^[15],Cu/Zn/Pb提取率>61%^[16])。采用甘氨酸作为浸出剂的金属浸出液,通过一系列的回收技术,包括溶剂萃取、硫化物沉淀、碳吸附、离子交换以及化学还原等^[17],已被证明具有显著的回收效率。Eksteen^[18]与Tanda^[19]的研究成果进一步证实了通过多级浸提甘氨酸并利用再循环贫液的可循环性,尽管甘氨酸浸出金、银的技术已取得进展,但仍面临浸出速率慢、氨基酸成本高等问题。近期研究发现,具有多重配位基团的赖氨酸因其增强的络合能力成为新型浸出剂。Nurtazina等^[20]在过氧化氢碱性体系中实现黄铜矿铜浸出(65℃、10 min浸出率7.76%),但需氧化剂辅助且浸出率有限;Li等^[21]系统揭示了赖氨酸与铜离子的四面体配位机制(活化能63.8 kJ/mol),在纯铜粉中实现99%浸出率,证实了赖氨酸对铜元素的有效选择性浸出以及作为新型浸出剂的潜力,但未涉及复杂基质的适用性。

不同氨基酸由于结构差异,其络合能力也有所不同。例如,含有多个配位基团的氨基酸(如赖氨酸、谷氨酸、天冬氨酸)通常表现出更强的络合能力。基于此,本研究创新性提出以赖氨酸为绿色浸出剂,系统探究其对电镀污泥中铜的浸出行为与机理。通过调控赖氨酸浓度、pH、温度及液固比等关键参数,优化浸出效率并建立动力学模型;结合傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电镜-能谱联用(SEM-EDS)及X射线光电子能谱(XPS)等表征手段,解析浸出前后污泥的物相组成、表面形貌及元素化学态演变规律,阐明赖氨酸与铜的络合作用机制。研究成果旨在为电镀污泥的绿色资源化提供理论依据与技术支撑,同时拓展氨基酸浸出体系在复杂含金属固废中的应用潜力。

1 材料与方法

1.1 试验原料

本研究使用的电镀污泥样品取自中国南方某铜冶炼厂,铜主要以非晶相的铜金属形式存在,如

图1(a)所示。电镀污泥的SEM结果如图1(b)所示,污泥颗粒表面出现明显的团聚,且易观察出粉料为具有不规则形状的聚集体。有价值金属元素含量的XRF结果见表1。其中,Fe、Cu和Mn元素占比分别为33.78%、18.58%和0.58%,体现了铜的高回收价值。

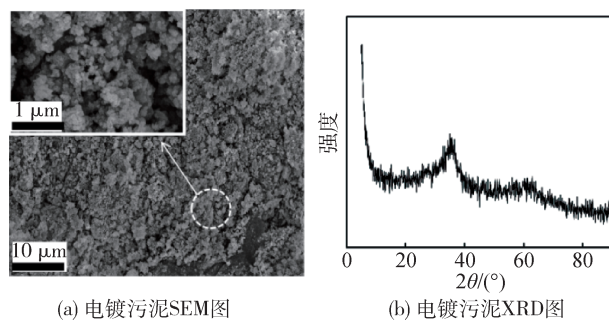


图1 电镀污泥SEM和XRD图

Fig. 1 SEM and XRD images of electroplating sludge

表1 电镀污泥中有价金属元素含量(质量分数)

Table 1 Content of valuable metal elements in electroplating sludge(mass fraction) %

元素	Cu	Fe	Mn	Ni
含量	18.58	33.78	0.58	0.15

1.2 设备与仪器

本试验所用的浸出剂为赖氨酸(98%,阿拉丁化学试剂有限公司),试验所用水为去离子水。试验用到的设备主要包括四联磁力搅拌器、恒温烘箱、pH计等;分析仪器包括X射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha, 美国);扫描电子显微镜-能量色散X射线光谱仪(SEM-EDS, Regulus 8100, 日本);傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NEXUS 670, Nicolet, 美国);原子吸收光谱仪(AAS, AA-6300, 日本);电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, Teledyne Leeman, 美国)。

1.3 试验方法

本试验采用赖氨酸浸出以提取电镀污泥的金属元素,整个反应过程在磁力搅拌中进行。每次称取2 g电镀污泥于烧杯中,以一定的液固比和赖氨酸浓度加入浸出剂,搅拌均匀,并滴加氢氧化钠溶液调节混合溶液的pH。试验过程中设置连续取样,当到达设定取样的时间时,取一定量的反应液,真空抽滤进行液固分离,将分离后的渣用去离子水洗

净。将浸出滤液稀释后进行AAS测试分析浓度,计算出Cu元素的浸出率。将洗净后的滤渣置于105℃恒温干燥箱中干燥6 h,研磨过筛,之后进行相应的测试和分析。

2 结果与讨论

2.1 不同氨基酸对铜浸出效果的影响研究

为研究不同氨基酸对电镀污泥中铜浸出的影响,本研究在pH值为9、室温条件下、搅拌速度维持在250 r/min、温度55℃的试验条件下,选取了六种具有不同氨基数目和位置的氨基酸,包括精氨酸、瓜氨酸、甘氨酸、谷氨酰胺、茶氨酸和赖氨酸,进行了浸出试验。试验结果如图2所示。

如图2所示,铜浸出效率与氨基酸浓度呈现明显的正相关性,但不同氨基酸的浸出动力学特性差异明显。在六种氨基酸体系中,甘氨酸、赖氨酸和

精氨酸表现出优异的浸出性能,而瓜氨酸、茶氨酸及谷氨酰胺的浸出效率始终低于5%,与前三者形成鲜明对比。具体而言,当甘氨酸和精氨酸的浓度提升至0.25 mol/L时,两者的铜浸出率均突破95%以上。但甘氨酸需20 h达到最大浸出率,精氨酸则需要更长的反应时间。相比之下,赖氨酸在0.2 mol/L的较低浓度下,仅需6 h即可实现接近完全的铜浸出(>99%),展现出更优的浓度效率和反应速率。这一特性表明赖氨酸体系中可能存在更高效的铜络合机制或更快的传质过程。尽管三种高效氨基酸的最终浸出率相近,但赖氨酸的综合性能显著优于其他两者,其在低浓度条件下具有快速响应能力,可缩短工艺周期,具有实际应用潜力。反观瓜氨酸、茶氨酸和谷氨酰胺,无论浓度如何变化,浸出率始终低于5%。因此,本研究选择赖氨酸作为后续系统研究的对象。

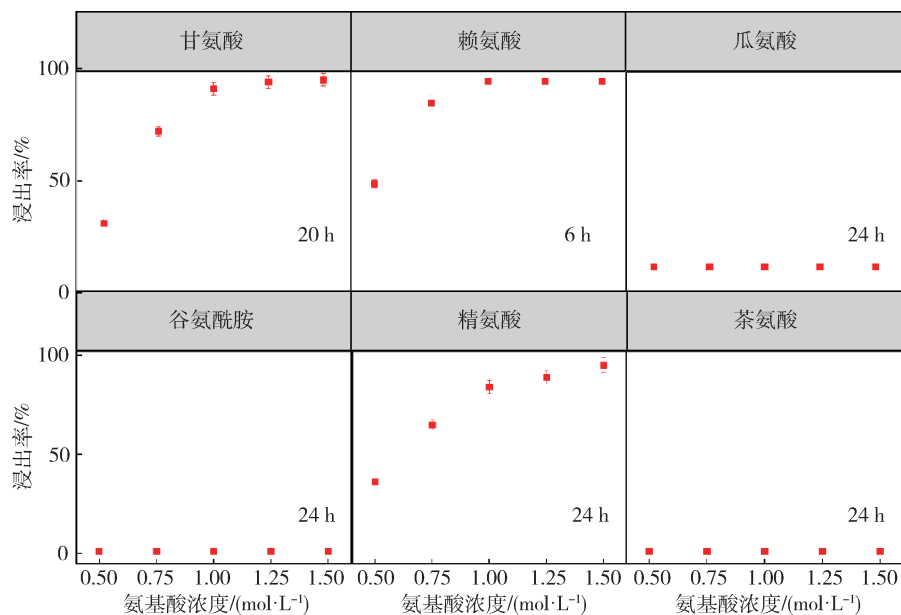


图2 不同氨基酸对铜浸出的影响

Fig. 2 The influence of different amino acids on copper leaching

2.2 试验条件优化

2.2.1 pH对铜浸出率的影响

固定试验条件液固质量比L/S = 50:1 (mL/g)、温度328 K、赖氨酸浓度1 mol/L,考察不同pH值条件下电镀污泥中铜的浸出率,结果如图3所示。

图3数据表明,随着溶液初始pH值从6提升至11,铜浸出率呈现上升趋势,然而当初始pH值进一步升高时,铜浸出率则急剧下降。当pH值为6时,

铜浸出率可达75%;pH值介于8~9时,铜浸出率从79%逐渐增加至98%;pH值在9~11区间时,铜浸出率稳定保持在90%以上;值得注意的是,在pH值达到12时,铜浸出率骤降至73%,且滤液中出现了蓝色沉淀。这些结果揭示了碱性浸出环境对铜与赖氨酸络合反应的促进作用;然而,稳定的铜赖氨酸配合物在高碱性溶液中无法稳定存在,原因是铜离子与OH⁻离子结合生成Cu(OH)₂沉淀。

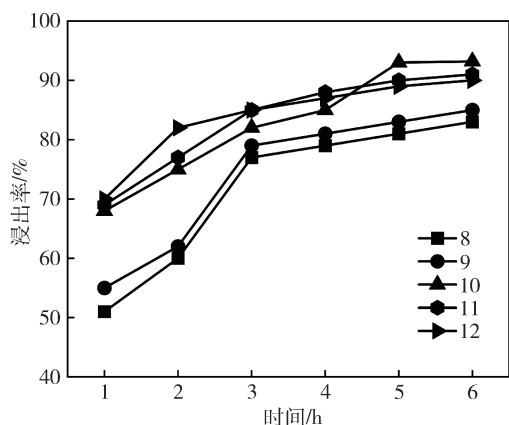
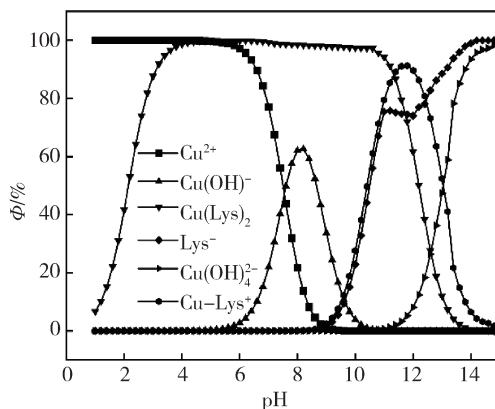
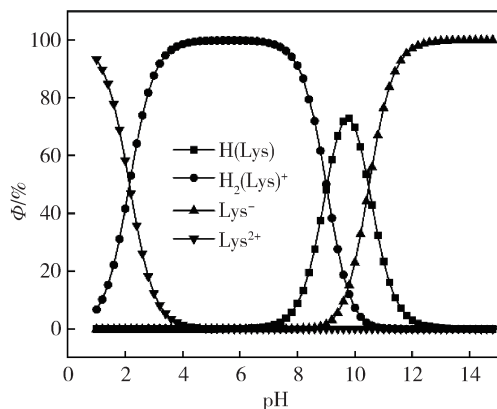


图3 pH对铜浸出率的影响

Fig. 3 Effect of pH on copper leaching rate

为探究铜在赖氨酸溶液中的存在形态,本研究采用 Visual MINTEQ 3.1 软件模拟了铜的形态分布,

(a) 对赖氨酸成分(赖氨酸浓度=0.1 mol/L)的影响 (b) 对含Cu物相分布(赖氨酸浓度=0.5 mol/L, Cu^{2+} 浓度=0.1 mol/L)的影响图4 pH值对赖氨酸-水体系中赖氨酸成分(赖氨酸浓度=0.1 mol/L)及含Cu物相分布(赖氨酸浓度=0.5 mol/L, Cu^{2+} 浓度=0.1 mol/L)的影响Fig. 4 Effect of pH on the distribution of lysine components (lysine concentration = 0.1 mol/L) and copper-containing phases (lysine concentration = 0.5 mol/L, Cu^{2+} concentration = 0.1 mol/L) in the lysine-water system

2.2.2 反应温度对铜浸出率的影响

固定试验条件液固质量比(L/S)50:1、初始pH值10、赖氨酸浓度1 mol/L,考察浸出温度对电镀污泥中铜浸出率的影响,结果如图5所示。

图5数据显示,温度从298 K提升至338 K时,铜的浸出率相应提高。在反应时间为1 h的情况下,若反应温度维持在较低水平(298 K),铜浸出率为55%;而当温度提升至338 K时,铜浸出率显著上升至76%。因此,浸出温度对金属回收具有显著的正面影响。若反应时间延长至5 h,且反应温度分别设定为328 K和338 K,铜浸出率可达到92%和

结果如图4所示。结果显示,溶液pH值对赖氨酸溶液的形成具有显著影响。pH值介于4~10范围内时,赖氨酸阴离子(Lys^-)与 Cu^{2+} 可形成稳定的螯合络合物 $\text{Cu}(\text{Lys})_2$;然而,当pH值超过11时,氢氧化物离子浓度显著增加,导致 $\text{Cu}(\text{Lys})_2$ 浓度显著下降,而 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 的浓度则迅速上升。这些发现表明,在强碱性环境下,铜-赖氨酸复合物的稳定性受到破坏,铜离子倾向于与 OH^- 离子结合^[22],结合图3数据,随着溶液pH值的升高,铜浸出率呈现先增加后减少的趋势。当溶液pH值达到10时,铜浸出率可达93%;然而,当pH值进一步升高至11时,铜浸出率逐渐减缓,这可能是由于氢氧化物沉淀的形成所致,该现象与图3的观察结果相吻合。因此,试验确定初始pH值为10较适宜,此时,铜浸出率为93%。

93%,基于此,后续研究选择328 K作为反应温度。实际反应过程中,温度的升高会显著增加反应物之间的传质效率、碰撞频率以及扩散速率,进而提升金属的浸出率^[23]。

2.2.3 赖氨酸浓度对铜浸出率的影响

固定试验条件液固质量比(L/S)50:1、初始pH值10、温度328 K,考察赖氨酸浓度对电镀污泥中铜浸出率的影响,结果如图6所示。

图6数据显示,在0.5~1 mol/L的赖氨酸浓度范围内,随着反应时间的延长,铜浸出率呈现先上升后下降的趋势;当反应时间达到5 h时,1 mol/L赖

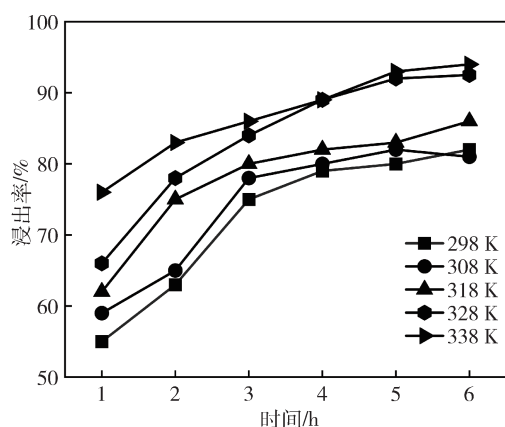


图5 温度对电镀污泥中铜浸出率的影响

Fig. 5 The influence of temperature on the copper leaching rate in electroplating sludge

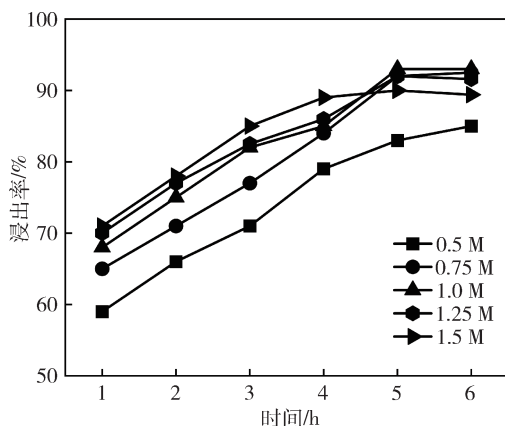


图6 赖氨酸浓度对铜浸出率的影响

Fig. 6 The influence of lysine concentration on copper leaching rate

氨酸浓度下铜浸出率达到峰值93%。这表明赖氨酸浓度的提高能够通过提供充足的赖氨酸配体,促进铜离子的配位作用,从而强化离子化反应,提升浸出率。然而,当赖氨酸浓度超过1 mol/L时,铜浸出率开始逐渐降低,这是因为随着赖氨酸浓度的进一步升高,提取溶液的黏度亦随之增加,导致浸出系统的配位效率降低,进而减缓了铜浸出速率。综合考虑试剂成本与浸出效率,选择赖氨酸浓度为0.75 mol/L较适宜,此时,铜浸出率仍可达到92%。

2.2.4 液固比对铜浸出率的影响

固定试验条件初始pH值10、温度328 K、赖氨酸浓度0.75 mol/L,考察液固比对电镀污泥中铜浸出率的影响,结果如图7所示。

图7数据显示,随着液固比的逐渐增大,铜浸出

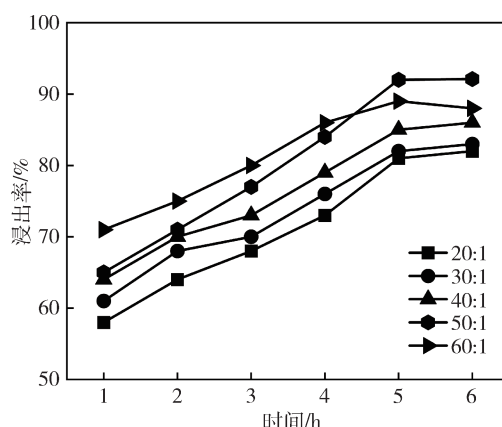


图7 液固比对铜浸出率的影响

Fig. 7 The influence of solid-liquid ratio on copper leaching rate

效率显著提升。当L/S比值为50:1时,且反应时间达到5 h时,浸出效率达到92%;然而,当L/S比值提升至60:1时(反应时间5 h),铜浸出效率降低至89%。此现象可能主要与反应过程中的质量传递效率相关。较大的液固比会导致样品粉末颗粒形成较大的聚集体,从而增加反应物的质量传递阻力,这不利于金属的浸出^[24]。因此,选择L/S比值为50:1较为合适。

2.2.5 电镀污泥中铜的选择性浸出

为探究赖氨酸对电镀污泥中有价金属的选择性浸出效果,在初始溶液pH值10、液固质量比(L/S)50:1、温度328 K、浸出时间5 h、赖氨酸浓度0.75 mol/L的条件下,进行验证试验,并对主要金属元素的浸出率进行分析,结果如图8所示。数据

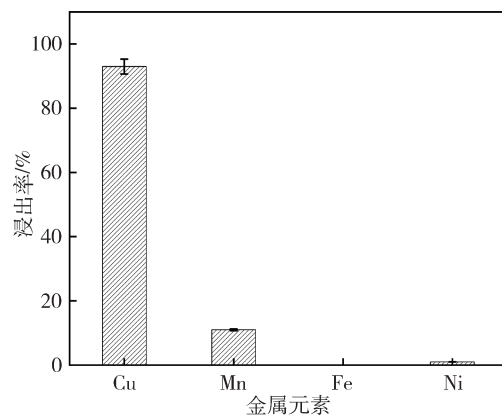


图8 赖氨酸对电镀污泥的选择性浸出效果

Fig. 8 The selective leaching effect of lysine on electroplating sludge

显示,在5 h的浸出周期内,铜浸出率达到了93%,而其他金属基本不浸出。这一结果表明,在碱性溶液环境下,赖氨酸对铜展现出显著的选择性和浸出效率。

2.3 赖氨酸对电镀污泥中铜的浸出反应机制

2.3.1 浸出液的分析表征

通过FT-IR对冷冻干燥后浸出液的固体产物中的基团进行分析,结果如图9(a)所示。将浸出液的红外谱图与标准红外谱图对照,可得主要波峰对应的官能团。从浸出液的红外分析结果可知,红外的主要官能团可以对应于铜赖氨酸络合物的分

子结构。在 $3\ 000\sim 3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 的高频区有弱带,在 $1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 以下的低频区有强而尖锐的带,属于赖氨酸铜的光谱特征^[25]。 $-\text{COO}^-$ 在 $1\ 583.00\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 349.28\text{ cm}^{-1}$ 处的峰差为 234 cm^{-1} ,表明 $-\text{COO}^-$ 参与配位,并且具有赖氨酸铜络合物的螯合结构^[26]。如图9(a)所示,浸出液中物质在 $3\ 359\text{ cm}^{-1}$ 处和 $1\ 518\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰对应的是N-H拉伸振动峰,当赖氨酸与 Cu^{2+} 形成络合物时,N-H上的电子密度降低,导致其振动频率发生变化^[27]。在 547 cm^{-1} 处出现了Cu-N振动峰,这进一步证实了赖氨酸中 $-\text{NH}_2$ 与铜离子之间发生反应。

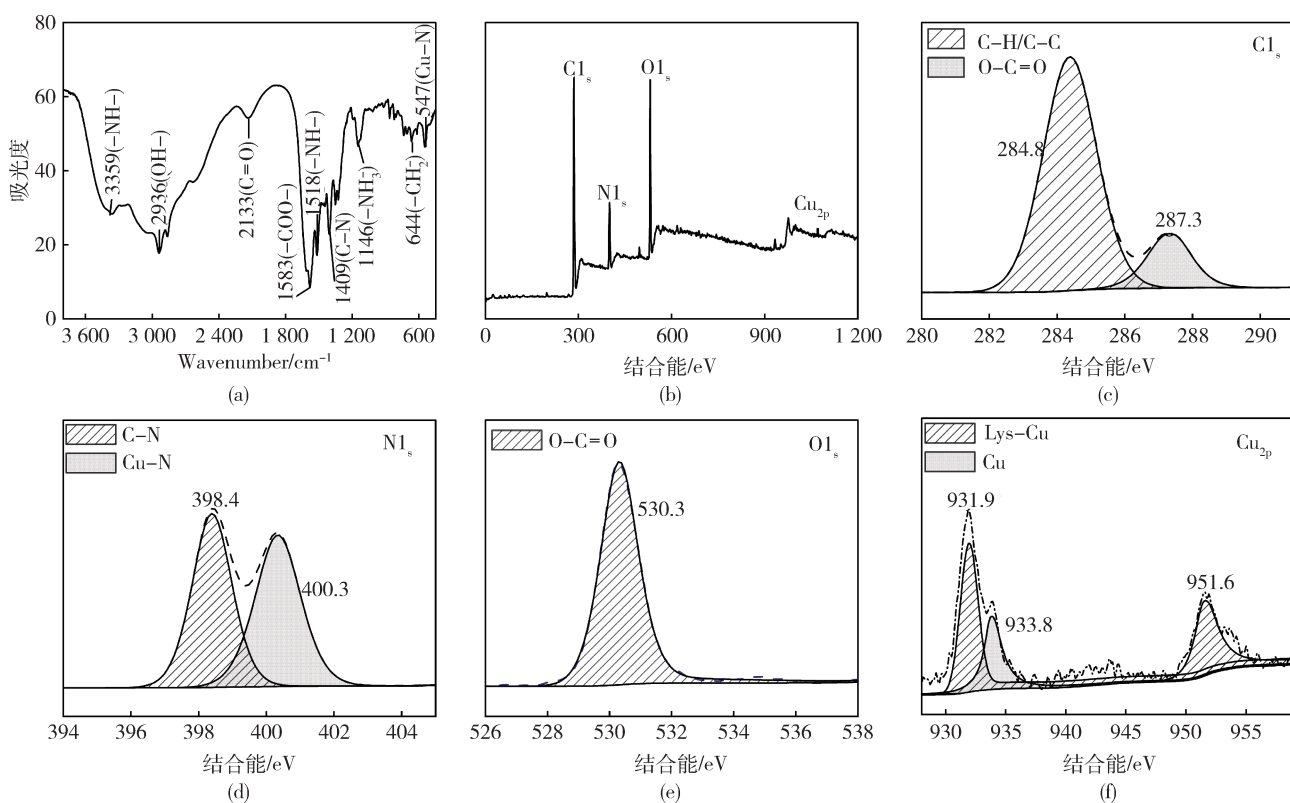


图9 浸出液冷冻干燥固体样品的FT-IR(a)和XPS分析(b-f)

Fig. 9 FT-IR (a) and XPS (b-f) analysis of the solid samples obtained by freeze-drying the leaching solution

通过冷冻干燥浸出液获得的固体产物的XPS分析结果如图9(b)-(f)所示。图9(b)中的XPS的价态分别为 C_{1s} 、 O_{1s} 、 N_{1s} 和 Cu_{2p} ,且元素含量比与铜赖氨酸络合物的基本相同。通过对浸出液峰结合能与标准光谱的比较,分析得出浸出液中的含C基团主要为 sp_2 或 sp_3 杂化态C-H/C-C和O-C-O的 C_{1s} 轨道结合能^[28]。含氮基团主要为C-N和Cu-N,且C-N基团的含量高于Cu-N,这也说明浸出液中可能存在未反应的赖氨酸。含O

基团主要为O-C-O。含Cu的基团主要是Cu-N的 $2p_{1/2}$ 轨道特征峰^[29],且 Cu_{2p} 轨道的峰均成对出现,表明浸出液中铜主要是以+2价态存在。根据红外和XPS结果分析,表明赖氨酸中的 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{NH}_2$ 有助于赖氨酸与铜离子络合,而 $-\text{NH}_2$ 比 $-\text{COO}^-$ 更容易与 Cu^{2+} 配位。证实了在浸出过程中,赖氨酸中的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COO}^-$ 与铜络合形成络合物。赖氨酸浸出铜的反应机理及操作流程如图10所示。

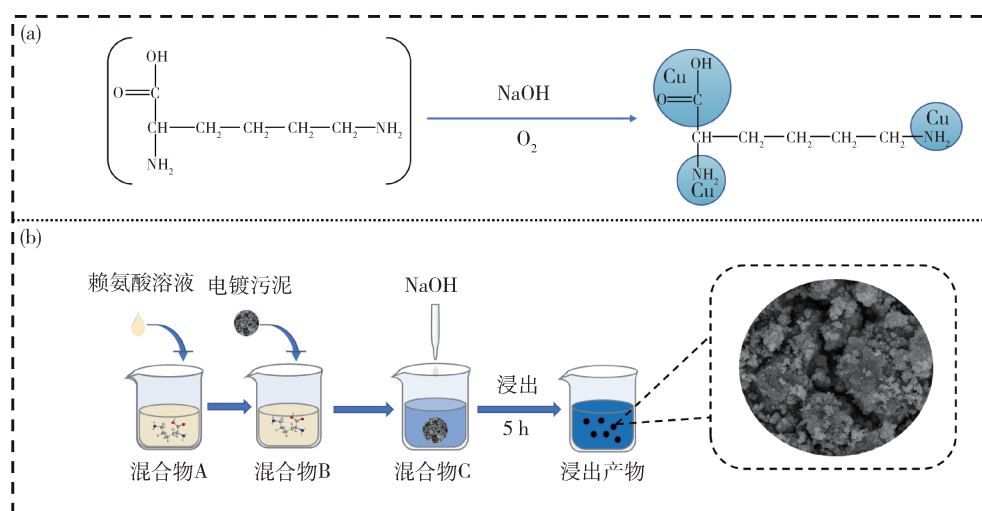


图10 赖氨酸与电镀污泥中铜的配位反应机理

Fig. 10 The coordination reaction mechanism of lysine and copper in electroplating sludge

2.3.2 浸出动力学

通过分析金属浸出率与反应时间的关联性,进一步对铜的浸出动力学进行评估^[30]。一般情况下,浸出过程分为三个主要阶段:内扩散控制阶段、化学反应控制阶段以及混合控制阶段^[31,32],表达式分别见式(1)–(3)。

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = kt \quad (1)$$

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = kt \quad (2)$$

$$\frac{1}{3} \ln(1 - X) + (1 - X)^{-\frac{1}{3}} - 1 = kt \quad (3)$$

式中: k 为上述步骤的表观速率常数, min^{-1} ; t 为浸出时间, min ; X 为金属元素的浸出率,%。

图11为铜浸出率(x)与浸出时间(t)的拟合,表明其之间缺乏线性相关性,说明外部扩散并非控制步骤,而是内部扩散或混合扩散控制机制占据主导地位。表2中不同温度条件下内部扩散控制模型的拟合系数 R^2 值明显低于固态产品层混合控制模型的相关系数,因此,可以初步推断混合扩散控制机制在赖氨酸的浸出过程中起主要作用,并且可通过阿伦尼乌斯方程确认温度与化学反应速率之间的关系。阿伦尼乌斯方程见式(4)。

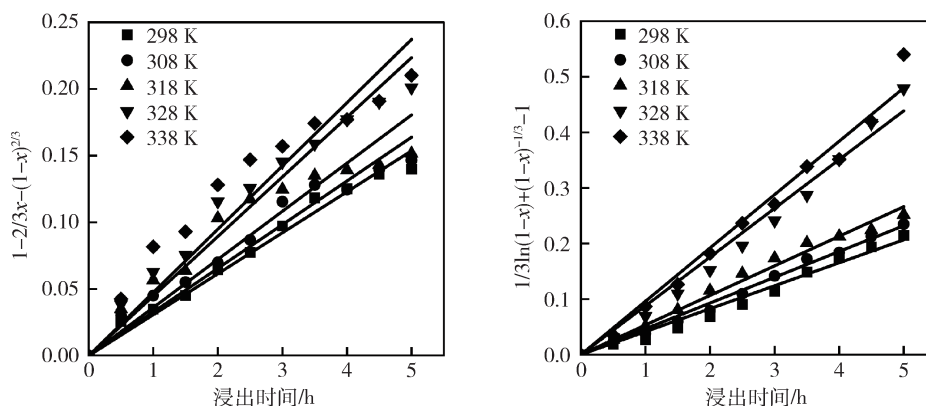


图11 内部扩散方程模型(a)和混合控制模型(b)的拟合方程

Fig. 11 Fitting equations of the internal diffusion equation model (a) and the mixed control model (b)

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

式中: k 为速率常数, min^{-1} ; A 为指前因子,无量纲; E_a

为反应的表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; T 为热力学温度, K 。

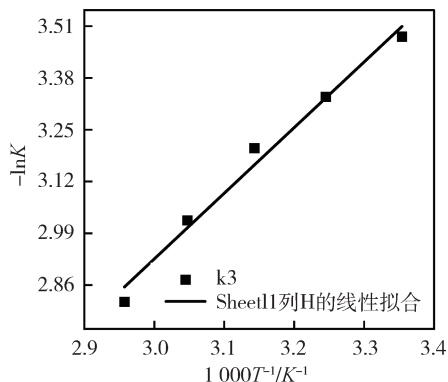
表3为内扩散和混合控制模型的活化能计

表2 两种动力学模型的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the two kinetic models

温度/°C	内扩散控制		混合控制	
	$1-(2/3)x-(1-x)^{2/3}$		$1/3\ln(1-x)+(1-x)^{-1/3}-1$	
	k_1/min^{-1}	R^2	k_2/min^{-1}	R^2
25	0.030 7	0.98	0.041 3	0.98
35	0.035 7	0.95	0.046 3	0.99
45	0.040 6	0.84	0.053 2	0.98
55	0.048 6	0.95	0.087 7	0.99
65	0.059 7	0.87	0.095 9	0.98

算结果,图12为不同温度下的Arrhenius计算结果。数据表明,内扩散和混合控制的活化能分别为16.8 kJ/mol和36.5 kJ/mol。进一步分析,若控制步



骤为内扩散,则该反应的活化能应介于4~12 kJ·mol⁻¹之间,因此以内扩散控制来解释本研究中的浸出反应是不适合的;而混合控制的反应活化能范围应为12 kJ/mol<E_a<41.8 kJ/mol,这与上文分析结果相一致,因此,可以明确地得出结论,赖氨酸溶液浸出铜的速率控制步骤是混合控制。

表3 内扩散和混合控制模型的活化能

Table 3 Activation energy of the internal diffusion and mixed control models

控制模型	k'	R^2	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
内扩散	2.02	0.98	16.8
混合控制	4.39	0.98	36.5

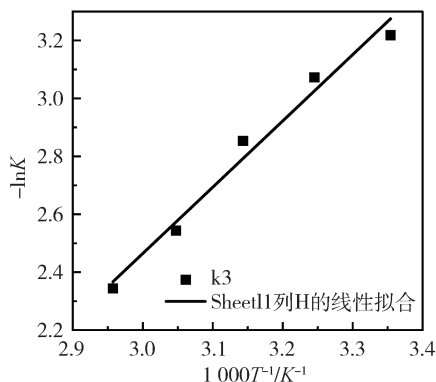


图12 不同温度下的Arrhenius图

Fig. 12 Arrhenius graphs at different temperatures

2.3.3 浸出渣的分析表征

采用扫描电子显微镜(SEM-EDS)技术对电镀污泥在浸出前后的微观形貌进行了详细表征。图13(a)展示了电镀污泥粉末的微观结构,表明了其不规则的片状和团聚构造。图13(b)为经过浸出处理的电镀污泥粉末的微观结构,其与浸出前的电镀污泥存在显著差异,主要表现为多孔和不规则的形态特征。这种变化可能归因于赖氨酸对表面的修饰作用。此外,图13(c)和(d)分别显示了浸出前后电镀污泥渣铜的含量,表明铜完全可以用赖氨酸溶液浸出,铜浸出率达到93%。这一结果表明,本研究确定的最佳反应条件对于从电镀污泥中高效提取金属具有显著效果。

3 结论

基于不同氨基酸的结构及络合能力的差异,本

研究考察了不同氨基酸对电镀污泥中铜浸出率的影响,在确定采用赖氨酸作为浸出剂的基础上,通过单因素试验得到了最优浸出工艺条件,并进行了综合条件试验,对所得产物进行了表征,得到以下主要结论。

1)选取精氨酸、瓜氨酸、甘氨酸、谷氨酰胺、茶氨酸和赖氨酸,进行浸出试验,瓜氨酸、茶氨酸及谷氨酰胺对铜的浸出率始终低于5%;甘氨酸和精氨酸对铜的浸出率可达到95%以上,但反应时间需在20 h以上,反应周期太长;赖氨酸在0.2 mol/L的较低浓度下,仅需6 h即可实现接近完全的铜浸出(>99%),具有生产应用潜力,选择赖氨酸作为电镀污泥的浸出剂。

2)赖氨酸浸出电镀污泥中铜的最佳工艺参数为赖氨酸浓度0.75 mol/L、液固比50:1、温度328 K、浸出时间5 h,该条件下,铜浸出率达到93%;同时,

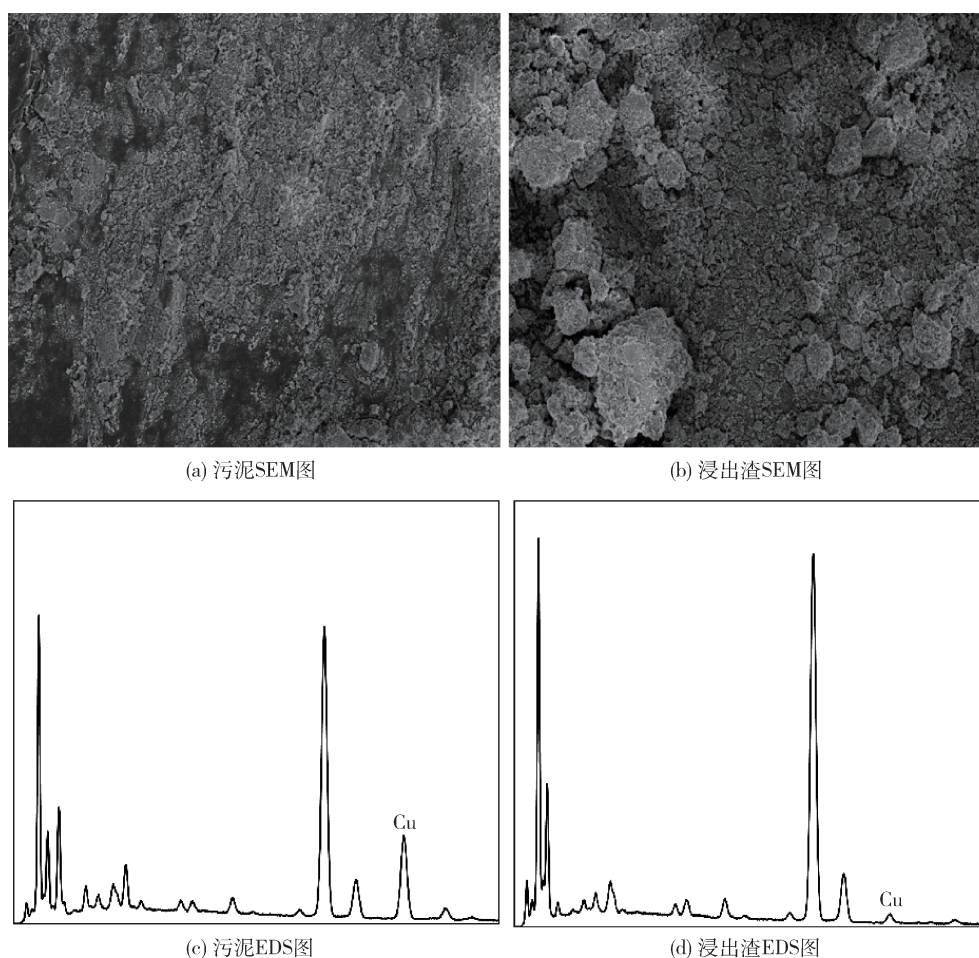


图 13 电镀污泥和浸出残渣的SEM-EDS图谱

Fig. 13 SEM-EDS spectra of electroplating sludge and leach residue

其他有价金属成分几乎未被浸出,说明赖氨酸对电镀污泥中的铜具有选择浸出性能。

3)通过红外和XPS分析,发现赖氨酸中的 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{NH}_2$ 有助于赖氨酸与铜离子络合,而 $-\text{NH}_2$ 比 $-\text{COO}^-$ 更容易与 Cu^{2+} 配位,该结论证实了浸出过程中赖氨酸的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COO}^-$ 与铜络合形成络合物。

4)动力学分析表明,浸出过程遵循混合扩散控制机制,表观活化能为36.5 kJ/mol。

5)相较于现有的甘氨酸浸出体系反应速度慢的问题,赖氨酸对铜具有浸出速率更快,选择性更好的明显优势。为评估工业应用的经济可行性,后续研究将着力开发赖氨酸循环回收工艺,旨在攻克生产成本过高等关键问题。

参考文献

- [1] 陈燕杰,张海宝.某电镀污泥的湿法回收工艺研究[J].有色冶金设计与研究,2024,45(5):25-28.
CHEN Yanjie, ZHANG Haibao. Study on the wet recovery

process of certain electroplating sludge [J]. Nonferrous Metallurgy Design and Research, 2024, 45(5): 25-28.

- [2] ZHOU Zhenxing, LIU Tianbao, WU Jinxiong, et al. Preparation of copper-based catalysts from electroplating sludge by ultrasound treatment and their antibiotic degradation performance [J]. Environmental Research, 2023, 216: 114567.
- [3] XIAO Yang, LI Lei, HE Junli, et al. A metallurgical approach for separation and recovery of Cu, Cr, and Ni from electroplating sludge [J]. The Science of the total environment, 2024, 921: 171130.
- [4] ZHOU Wenbo, ZHANG Lijuan, PENG Jing, et al. Cleaner utilization of electroplating sludge by bioleaching with a moderately thermophilic consortium: a pilot study [J]. Chemosphere, 2019, 232: 345-355.
- [5] 郭宗庆. 电镀污泥的资源循环利用技术[C]//中国:中国环境科学学会2024年科学技术年会论文集(二). 中国环境科学学会2024年科学技术年会, 2024, 291-295.
GUO Zongqing. Technology for resource recycling of electroplating sludge, China Environmental Science Society 2024

- Annual Science and Technology Conference [C]//China; Proceedings of the 2024 Annual Science and Technology Conference of the China Environmental Science Society (Volume II), 2024, 291-295.
- [6] 张津榕, 彭长宏, 林金秀, 等. 废旧磷酸铁锂浸出工艺的优化及宏观动力学[J]. 化工进展, 2024, 43(11): 6504-6513.
ZHANG Jinrong, PENG Changhong, LIN Jinxiu, et al. Optimization of leaching process for waste lithium iron phosphate and macro kinetics [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(11): 6504-6513.
- [7] 张新远, 张柏林, 张深根. 废钒钛系脱硝催化剂碱法回收研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(S1): 580-594.
ZHANG Xinyuan, ZHANG Bailin, ZHANG Shengen. Research progress on alkali recycling of vanadium-titanium-based denitrification catalysts [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(S1): 580-594.
- [8] HU Yiting, LIU Zhixiong, TIAN Yuhang, et al. Efficient extraction of Cu from copper oxide ores with high silicon by alkali-dissolving desilication coupling with ammonia leaching [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2025: 1-14.
- [9] 武敏, 廖亚龙, 贾小宝, 等. 强化黄铜矿细菌浸出的研究进展[J]. 化工进展, 2024: 1-15.
WU Min, LIAO Yalong, JIA Xiaobao, et al. Research progress on bioleaching of chalcopyrite [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024: 1-15.
- [10] AJIBOYE Emmanuel A, AISHVARYA V, JOCHEN Petersen. Selective recovery of copper from the mixed metals leach liquor of e-waste materials by ion-exchange: batch and column study [J]. Minerals, 2023, 13: 1285.
- [11] ZHANG Yuxin, SU Ting, CHEN Hongyu, et al. Stepwise recycling of Fe, Cu, Zn and Ni from real electroplating sludge via coupled acidic leaching and hydrothermal and extraction routes[J]. Environmental Research, 2023, 216: 114462.
- [12] HAN Yunhui, YI Xiaoxia, WANG Ru, et al. Copper extraction from waste printed circuit boards by glycine[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 253: 117463.
- [13] HUANG Yukun, WANG Dasong, LIU Hongtu, et al. Selective complexation leaching of copper from copper smelting slag with the alkaline glycine solution: an effective recovery method of copper from secondary resource[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 326: 124619.
- [14] HUANG Yukun, WANG Dasong, LIU Hongtu, et al. A novel method for the separation of zinc and cobalt from hazardous zinc - cobalt slag via an alkaline glycine solution [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 273: 119009
- [15] SU Fanyun, MENG Qi, LIU Xiaojian, et al. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries via zinc powder reduction roasting and cysteine leaching [J]. Science of the Total Environment, 2024, 912: 169541.
- [16] LI Huan, ORABY Elsayed, EKSTEEN Jacques. An alternative amino acid leaching of base metals from waste printed circuit boards using alkaline glutamate solutions: a comparative study with glycine[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 356: 129953-129953.
- [17] LI Huan, DENG Zixian, ORABY Elsayed, et al. Amino acids as lixiviants for metals extraction from natural and secondary resources with emphasis on glycine: a literature review [J]. Hydrometallurgy, 2023, 216: 106008.
- [18] EKSTEEN J J, ORABY E A, NGUYEN V. Leaching and ion exchange based recovery of nickel and cobalt from a low grade, serpentine-rich sulfide ore using an alkaline glycine lixiviant system[J]. Minerals Engineering, 2020, 145: 106073.
- [19] TANDA B C, ORABY E A, EKSTEEN J J. Recovery of copper from alkaline glycine leach solution using solvent extraction[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 187 (7) : 389-396.
- [20] LI M, WANG Q, GUO W, et al. Mechanism and kinetics for copper leaching by complexing with lysine bearing two amino groups. [J]. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 2025.
- [21] NURTAZINA N, UVAROV N, AZHIGULOVA R, et al. Chalcopyrite leaching by amino acid solutions in the presence of hydrogen peroxide [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2022, 58(6).
- [22] 刘宏图. 浮选-甘氨酸碱性浸出法回收铜渣中铜的试验研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2022.
LIU Hongtu. Experimental study on copper recovery from copper slag by flotation-glycine alkaline leaching method [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2022.
- [23] 李启文, 谈定生, 陈哲, 等. 碱性甘氨酸溶液浸出某低品位铜矿石中的铜试验研究[J]. 湿法冶金, 2022, 41(5) : 394-398.
LI Qiwen, TAN Dingsheng, CHEN Zhe, et al. Experimental study on copper leaching from a low-grade copper ore using alkaline glycine solution [J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(5): 394-398.
- [24] 李昕可, 段思宇, 史晓凯, 等. 赤泥中重金属赋存形态及其在不同环境的释放特性[J]. 化工进展, 2024, 1377: 1-14.
LI Xink, DUAN Siyu, SHI Xiaokai, et al. Speciation of heavy metals in red mud and their release characteristics in different environments [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 1377: 1-14.
- [25] LEI Tianya, SHU Jiancheng, DENG Yaling, et al. Enhanced recovery of copper from reclaimed copper smelting fly ash via leaching and electrowinning processes [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 273: 118943.
- [26] POKORNY Václav, STEJFA Vojtěch, HAVLIN Jakub, et al. Heat capacities of L-cysteine, L-serine, L-threonine, L-

- lysine, and L-methionine[J]. *Molecules*, 2023, 28: 451–451.
- [27] TIAN Hongyu, GUO Zhengqi, PAN Jian, et al. Comprehensive review on metallurgical recycling and cleaning of copper slag [J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2021, 168: 105366.
- [28] PAIVA F. M, BATISTA J. C, REGO F. S. C, et al. Infrared and Raman spectroscopy and DFT calculations of DL amino acids: Valine and lysine hydrochloride [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1127: 419–426.
- [29] 邓迪. EDTA 混合柠檬酸浸出及电沉积选择性回收电镀污泥中铜的研究[D]. 江西:南昌航空大学, 2023.
- DENG Di. Research on selective recovery of copper from electroplating sludge by EDTA mixed citric acid leaching and electrodeposition[D]. Jiangxi: Nanchang Hangkong University, 2023.
- [30] LIU Shunliang, FENG Yali, LI Haoran. Recovery and kinetics of gold and vanadium from vanadium-bearing carbonaceous gold by chlorination roasting-acid leaching[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2024, 104(17): 5605–5619.
- [31] 汪鹏, 张洋, 范兵强, 等. 高碳铬铁盐酸浸出过程工艺及动力学[J]. *化工进展*, 2023, 42(S1): 510–517.
- WANG Peng, ZHANG Yang, FAN Bingqiang, et al. Process and kinetics of hydrochloric acid leaching of high-carbon ferrochrome [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(S1): 510–517.
- [32] 万青珂, 张洋, 郑诗礼, 等. 废旧磷酸铁锂正极粉磷酸浸出过程的优化及宏观动力学[J]. *化工进展*, 2020, 39(6): 2495–2502.
- WAN Qingke, ZHANG Yang, ZHENG Shili, et al. Optimization and macro kinetics of the leaching process of waste lithium iron phosphate cathode powder with phosphoric acid [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(6): 2495–2502.

Selective complexation leaching mechanism of copper from electroplating sludge by using alkaline lysine solution

ZHOU Xiankun, LI Mengying, WANG Qingliang, LI Yuming, HU Fang, LEI Zhiwu

(School of Resources, Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: China generates over 10 million tonnes of electroplating sludge annually, which contains high concentrations of heavy metals such as Cr, Cu, and Ni. Conventional hydrometallurgical techniques (e. g. , acid, alkaline, and ammonia leaching) face challenges including secondary pollution and equipment corrosion. Amino acids exhibit high affinity for chalcophile metals (e. g. , Cu, Ag, Au) and form stable complexes, making them a research focus in hydrometallurgy. This study proposes a copper leaching process from electroplating sludge using amino acid complexation. The effects of different amino acids on copper leaching efficiency were systematically investigated. Lysine was identified as the most effective leaching agent, and optimal leaching conditions were determined through single-factor experiments and comprehensive tests. The resulting products were characterized, leading to the following key conclusions: Among arginine, citrulline, glycine, glutamine, theanine, and lysine, lysine achieved near-complete copper leaching (>99%) within 6 h at a relatively low concentration of 0.2 mol/L, demonstrating strong industrial application potential; other amino acids did not meet production requirements. The optimal parameters for copper leaching with lysine were: lysine concentration 0.75 mol/L, liquid-solid ratio 50:1, temperature 328 K, and leaching time 5 h, under which the copper leaching rate reached 93%. Meanwhile, other valuable metal components were scarcely leached, indicating that lysine selectively extracts copper from electroplating sludge. The mechanism involves complexation of Cu^{2+} with $-\text{COO}^-$ and $-\text{NH}_2$ groups in lysine, with $-\text{NH}_2$ showing stronger coordination ability than $-\text{COO}^-$. Kinetic analysis revealed that the leaching process follows a mixed diffusion-controlled mechanism, with an apparent activation energy of 36.5 kJ/mol. Compared with existing glycine-based systems, lysine offers significantly faster leaching rates and superior selectivity for copper. These findings provide new insights into the eco-friendly disposal of heavy metal contaminants and green recovery of valuable metals.

Key words: Electroplating sludge; Copper recovery; Amino acid complexation leaching; Lysine leaching; Selective leaching; Mixed diffusion control