基于响应面法优化生物捕收剂浮选铜离子的研究*

董梦[1,2],杨富[3],封东霞[1,2],童雄[1,2],罗选旭[1,2],郭明龙[1,2]

(1.昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2.金属矿尾矿资源绿色综合利用国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650093;
3.鹤庆北衙矿业有限公司, 云南 鹤庆县 671507)

摘要:采用新型生物可降解表面活性剂N-月桂酰肌氨酸钠(LS)进行铜离子浮选研究。采用单因素条件试验探索LS与Cu(Ⅱ)的质量浓度比($\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$)、溶液pH以及浮选时间对铜离子浮选效果的影响,并通过Box-Behnken响应面法优化浮选条件,最后基于优化结果进行验证试验。单因素试验结果表明,$\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}=2.5$,pH为8,浮选时间为5 min为最佳条件,Cu(Ⅱ)去除率可达97.97%。验证试验结果表明,在$\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}=2.5$,pH为9,浮选时间为4 min的条件下,3次验证试验获得Cu(Ⅱ)去除率平均值达到99.71%,与软件拟合所得预测结果基本吻合,表明预测模型的拟合程度和可靠性好。形貌和元素分析结果表明,LS-Cu络合物组织松散且稳定,与LS相比,LS-Cu(Ⅱ)络合物中Cu(Ⅱ)的质量浓度从0.00上升至5.15%,表明LS对Cu(Ⅱ)具有较好的吸附能力。

关键词:离子浮选;铜离子;N-月桂酰基氨酸钠;生物表面活性剂;响应面分析法
中图分类号:TD923 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2025)05-0247-09

Optimization of Biocatchers Based on Response Surface Methodology for the Flotation of Copper Ions

DONG Meng[1,2], *YANG Fu*[3], *FENG Dongxia*[1,2], *TONG Xiong*[1,2], *LUO Xuanxu*[1,2], *GUO Minglong*[1,2]

(1.Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China;
2.National Local Joint Engineering Research Center for Green Comprehensive Utilization of Metal Mine Tailings Resources, Kunming, Yunnan 650093, China;
3.Heqing Beiga Mining Co., Ltd., Heqing, Yunnan 671507, China)

Abstract: A novel biodegradable surfactant of sodium N-lauroyl sarcosinate (LS) was used for copper ion flotation. The effects of mass concentration ratio of LS to Cu(Ⅱ) ($\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$), pH value of solution and flotation time on the flotation effect of copper ion were explored by single factor condition tests, and the flotation conditions were optimized by Box-Behnken response surface method. Finally, the verification test was carried out based on the optimization results. The results of single factor test show that at the best condition with $\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$ of 2.5, pH value of 8, and flotation time of 5 min, the removal rate of Cu(Ⅱ) reaches 97.97%. The verification test results show that the average removal rate of Cu(Ⅱ) in the three verification tests reaches 99.71% at the condition with $\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$ of 2.5, pH of 9, and flotation time of 4 min, which is basically consistent with the prediction results obtained by software fitting. It indicates that the model has a good fitting degree and reliability. The morphology and elemental analysis show that the structure of LS-Cu complex is loose and stable. Compared with LS, the mass concentration of Cu(Ⅱ) in the complex increases from 0.00 to 5.15%, indicating that LS has a good adsorption capacity for Cu(Ⅱ).

Key words: Ion flotation, Copper ion, Sodium N-lauroyl sarcosinate, Biosurfactant, Response surface method

0 引言

近年来,随着现代工农业的快速发展,各种无机和有机污染物不断排放到自然界中,造成严重的水污染。工业废水中大多含铜、铅、锌、铬、镍等重金属,重金属离子污染是目前亟需解决的突出环境问题[1]。重金属废水主要来源于电镀、采矿、冶炼以及电池等行业,它具有富集性、毒害性和不易自然降解

* **收稿日期**:2024-07-04
基金项目:国家自然科学基金项目(52264025);云南省"兴滇英才支持计划"青年人才项目(KKRD202221056)
作者简介:董梦(1999—),女,贵州盘州人,硕士研究生,研究方向为离子浮选。E-mail:1666017783@qq.com
通信作者:封东霞(1989—),女,河北石家庄人,博士,副教授,研究方向为浮选基础研究、粗颗粒浮选、离子浮选。E-mail:echofdx@sina.com

等特点,高重金属浓度废水的排放会对环境和人的身体健康造成严重危害[2]。含铜废水是常见的工业生产废水之一,随意排放会加剧环境污染。目前,去除金属离子的常规方法包括离子交换法[3]、吸附法[4]、膜分离法[5]、化学沉淀法和氧化还原法[6]等,这些处理方法存在成本高和效率较低等问题。

离子浮选技术可以应用于溶液中重金属离子的回收,该技术具有处理量大、成本低及设备简单、易于维护等优势[7]。离子浮选已被广泛应用于金属废水处理[8]、贵金属回收[9]、多离子选择性分离[10]和稀土元素预富集[11]等多个领域,由于其独特的物理化学特点以及经济方便等优势,在含铜废水的处理方面具有很高的应用潜力。离子浮选作为一个复杂的物理化学过程,浮选指标的好坏取决于捕收剂的类型与用量、溶液的化学环境、药剂反应时间以及浮选时间等条件[12]。KHATIR 等[13]采用氟离子为螯合剂,选择性分离钕离子和铝离子,当氟浓度为 10 mmol/L 时,在最佳条件下,钕离子去除率为79.67%,铝离子去除率为 2.64%,并获得最大选择性系数为 30.2。胡鹏飞等[14]采用十六烷基三甲基溴化铵作为捕收剂,在溶液 pH 为 6,Na_2CO_3 添加量为 3.0×10^{-3} mol/L 时,铀的去除率达到 92.0%。UNZILE 等[15]采用十二烷基硫酸钠(SDS)、乙基黄原酸钾(KEtX)、CTAB 和皂素作为捕收剂进行试验,当用 SDS 作为捕收剂时,Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)和 Zn(Ⅱ)的去除效果最好,去除率分别达到 97.5%、87.5%、87.0%、83.0%和 92.5%。由于常用捕收剂存在成本和能源需求高、产生二次污染物等问题[16],限制了实施的便利性。因此,开发利用一种高效、经济且环保的方法去除废水中的铜离子具有重要意义。

生物捕收剂是一种新兴环保药剂,对金属离子具有较好的选择性吸附作用,近年来,关于用生物表面活性剂作为溶液中离子捕收剂的相关研究取得了大量进展。常见的生物表面活性剂有鼠李糖脂类、槐糖脂、海藻糖脂、天然茶皂素和表面活性肽等[17]。HU 等[18]将生物表面活性剂月桂酰基异硫氰酸甲酯钠(SLMI)应用于离子浮选,并与 SDS 的去除性能进行了对比,结果显示,SLMI 对 Ni(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)的去除率分别达到 97.9%和 97.8%。MITAL 等[19]采用鼠李糖脂作为捕收剂,且在浓度为 0.85 mmol/L,pH=6 时,镓的去除率接近 74%;当鼠李糖脂浓度为 0.85 mmol/L 时,镓的选择性指数最高,为 17.2。石爽[20]尝试用糖苷类表面活性剂去除水溶液中的微量 Cu(Ⅱ),但单独使用糖苷作为浮选剂无法有效地去除金属离子,将其与 CTAB 复配可产生良好的协同效应,Cu(Ⅱ)去除率可达到 92.2%。生物表面活性剂具有良好的水溶性和生物降解性,与常用表面活性剂相比,生物表面活性剂可以用廉价的有机废物生产。此外,大分子生物表面活性剂对重金属离子具有很强的螯合能力,能形成稳定的络合物[21-22]。本研究采用离子浮选法对模拟铜离子废水进行处理,通过响应面法设计,探索了用生物表面活性剂 N-月桂酰肌氨酸钠(LS)作为捕收剂去除铜离子的最佳条件,并分析了 LS 与 Cu(Ⅱ)的作用机制。

1 试验设备、材料与方法

1.1 仪器与材料

试验用的仪器设备主要有改良自制哈雷蒙德管、原子发射光谱(ICP)、扫描电子显微镜(SEM)、磁力搅拌器、pH 计、纯水机和电子分析天平等。

在离子浮选试验中,采用国药集团的无水硫酸铜($CuSO_4$)制备模拟废水(30 mg/L),用 N-月桂酰肌氨酸钠(LS)作为捕收剂,NaOH 和 H_2SO_4 作为 pH 调整剂。将一定质量的 LS 与配制好的硫酸铜溶液反应一定时间后将溶液转移至自制浮选管中进行离子浮选,并利用 ICP 测定浮选管中残余溶液的铜离子含量。试验中所用水均为超纯水。

1.2 表面张力测定与溶液化学计算

为确定 LS 的添加浓度范围,对不同浓度的表面活性剂溶液进行表面张力测定,每个样品重复检测三次,取平均值,并根据检测结果绘制溶液表面张力值曲线,曲线的转折点为表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)[23],如图 1 所示。由图 1 可知,随着表面活性剂 LS 浓度的负对数值 $-\lg K$ 的不断增加,表面张力逐渐减小,当溶液中 LS 的浓度达到 2.5 g/L 时,溶液的表面张力曲线出现转折点,且再随着浓度升高曲线无明显变化,说明 LS 的 CMC 值为 2.5 g/L。

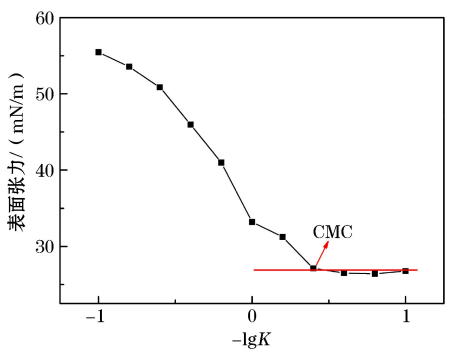


图 1 LS 浓度与溶液表面张力的关系

Fig.1 Relationship between LS concentration and solution surface tension

溶液化学环境是影响离子浮选效果的关键因素,溶液酸碱度通常决定了溶液中离子的形态和电性。金属离子通常在酸性溶液中荷正电,在碱性溶液中荷负电,且易生成金属氢氧化物[24-26]。试验利用 Visual Minteq 软件计算出 pH 为 1～14 时铜的分布情况,为分析 Cu(Ⅱ) 与 LS 的吸附行为提供依据,铜的水解组分分布及 pH 对铜离子形态的影响分别见表 1 和图 2。

表 1 不同 pH 条件下铜的组分分布

Table 1 Distribution of copper fractions under different pH conditions

pH	Cu^{2+}/(mol/L)	$Cu(OH)_3^-$/(mol/L)	$Cu(OH)_4^{2-}$/(mol/L)	$Cu(OH)_2(aq)$/(mol/L)	$Cu_2(OH)_2^{2+}$/(mol/L)	$Cu_3(OH)_4^{2+}$/(mol/L)
1	3.93E-04	4.73E-28	7.28E-40	9.69E-19	2.11E-16	6.59E-11
2	3.93E-04	6.96E-25	7.26E-36	1.65E-16	3.53E-14	9.72E-10
3	3.93E-04	7.97E-22	7.32E-32	1.97E-14	4.22E-12	1.11E-08
4	3.93E-04	8.16E-19	7.32E-28	2.03E-12	4.35E-10	1.13E-07
5	3.92E-04	8.16E-16	7.30E-24	2.03E-10	4.34E-08	1.13E-06
6	3.74E-04	7.81E-13	6.97E-20	1.94E-08	3.96E-06	1.09E-05
7	1.38E-04	2.93E-10	2.56E-16	7.33E-07	5.50E-05	4.07E-05
8	8.99E-06	1.94E-08	1.67E-13	4.90E-06	2.40E-05	2.70E-05
9	4.34E-07	9.40E-07	8.07E-11	2.37E-05	5.60E-06	1.31E-05
10	1.80E-08	3.91E-05	3.36E-08	9.88E-05	9.70E-07	5.44E-06
11	1.49E-10	3.11E-04	2.77E-06	7.77E-05	6.28E-09	4.33E-07
12	1.94E-13	3.49E-04	3.61E-05	8.27E-06	8.74E-13	4.85E-09
13	1.28E-16	1.55E-04	2.39E-04	3.16E-07	2.24E-17	2.15E-11
14	2.03E-20	1.92E-05	3.74E-04	3.16E-09	4.07E-23	2.68E-14

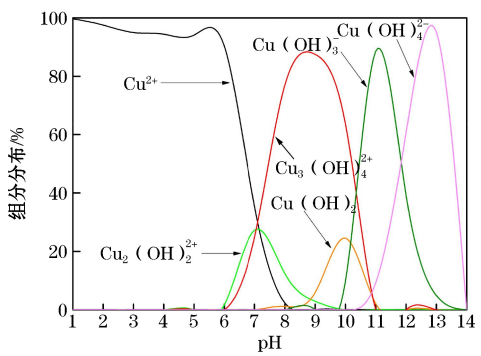


图 2 pH 对溶液体系中铜离子形态的影响

Fig.2 Effect of pH on the morphology of copper ions in the solution system

2 单因素试验

2.1 LS 与 Cu(Ⅱ)质量浓度比

在浮选过程中,LS 与 Cu(Ⅱ)的质量浓度比 $\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$ 是影响金属去除率的重要因素,$\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$ 过高会造成药剂浪费,同时,浮选过程中会产生过多泡沫,导致泡沫携带过多的水。当 $\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$ 较低时,捕收剂浓度较低,能与 Cu(Ⅱ)形成络合物的官能团少,不能充分反应,导致去除率较低。为了探索 $\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$ 对浮选效果的影响,试验设定 pH 为 8,浮选时间为 5 min,考察 $\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$ 对 Cu(Ⅱ)的去除率的影响,如图 3 所示。由图 3 可知,随着 $\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$ 的增加,Cu(Ⅱ)的去除率先增大后趋于平稳,当 $\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}=2.5$ 时,可获得最佳的浮选效果,Cu(Ⅱ)的去除率达到 95.50%。

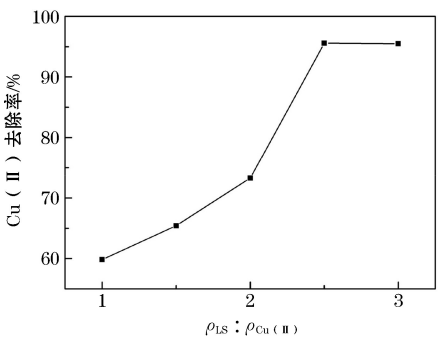


图 3 $\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$ 对铜离子去除率的影响

Fig.3 Effect of $\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$ on the removal rate of copper ions

2.2 溶液 pH

以上述 $\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$ 试验为基础,在 $\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}=2.5$、浮选时间为 5 min 的条件下,通过试验探索溶液 pH 对 Cu(Ⅱ)去除率的影响,试验结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着 pH 的增加,Cu(Ⅱ)的去除率先增大后略有下降,在 pH 为 8 时,LS 对 Cu(Ⅱ)的浮选效果最佳,Cu(Ⅱ)的去除率为 97.97%。根据溶液化学计算结果分析可知,当 Cu(Ⅱ)溶液 pH 为 8 时,

溶液中 Cu(Ⅱ)主要以 $Cu_3(OH)_4^{2+}$、$Cu_2(OH)_2^{2+}$、Cu(Ⅱ)和少量 $Cu(OH)_2(aq)$的形式存在。当 pH 为 7～9 时,阳离子为主导部分,组分中 $Cu_3(OH)_4^{2+}>Cu_2(OH)_2^{2+}>Cu(OH)_2(aq)$,更易与阴离子表面活性剂 LS 结合,LS 与 OH^- 进行离子交换,从而与铜发生化学吸附。当 pH 大于 9 时,溶液中逐渐转变为阴离子为优势组分,溶液中 OH^- 与阴离子组分发生竞争吸附,导致 Cu(Ⅱ)的去除率开始呈下降趋势。

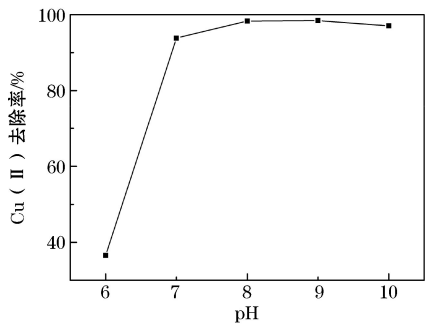


图 4 溶液 pH 对铜离子去除率的影响

Fig.4 Effect of solution pH on the removal rate of copper ions

2.3 浮选时间

基于上述试验,探究了浮选时间对 Cu(Ⅱ)去除率的影响,试验结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着浮选时间增加,溶液中 Cu(Ⅱ)的去除率先升高后趋于平缓,当浮选时间为 5 min 时,溶液中 Cu(Ⅱ)的去除率无明显增加,可见最佳浮选时间为 5 min 时,Cu(Ⅱ)的去除率达到 96.83%。

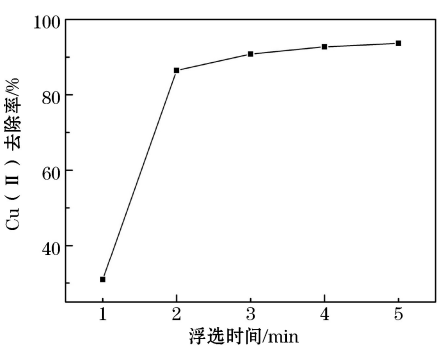


图 5 浮选时间对铜离子去除率的影响

Fig.5 Effect of floation time on the removal rate of copper ions

3 响应面法试验

3.1 Box-Behnken 响应面法试验及结果

在单因素试验的基础上,以 $\rho_{LS}:\rho_{Cu(Ⅱ)}$(A)、溶液 pH(B)、浮选时间(C)3 个因素作为自变量,以铜离子去除率作为响应值进行了 Box-Behnken 响应面设计,建立响应曲面模型。采用 Design-Expert 8.0.6 软件设计试验,综合考虑 3 个因素对铜离子去除率(R)的影响。响应曲面试验设计因素与水平见表 2,试验方案及结果见表 3。

表 2 响应面因素与水平

Table 2 Factors and levels of response surface

水平	A	B	C/min
−1	2.0	8	3
0	2.5	9	4
1	3.0	10	5

表 3 响应面试验方案及结果

Table 3 Experimental program and results of response surface

序号	A	B	C	R/%
1	0	1	−1	99.67
2	0	1	1	94.17
3	0	0	0	90.93
4	0	0	0	98.80
5	1	−1	0	97.27
6	1	1	0	70.07
7	1	0	−1	96.53
8	−1	−1	0	75.80
9	0	0	0	97.67
10	0	0	0	94.93
11	0	−1	−1	93.60
12	−1	0	−1	98.10
13	1	0	1	97.80
14	−1	0	1	86.33
15	0	−1	1	96.97
16	0	0	0	98.67
17	−1	1	0	93.20

3.1.1 响应曲面模型建立及回归方程显著性分析

使用 Design-Expert 软件分析表 3 中的试验数据,建立多元回归模型[27],拟合得到的 A、B 和 C 之间的二次多项回归方程如下:

$$Y=96.20+1.03A-0.82B-1.58C-11.15AB+3.26AC-2.22BC-6.76A^2-5.35B^2+5.25C^2$$

由表 4 可知,该模型的 $F=8.63$,$P=0.004\ 8<0.05$,表明该模型差异显著。决定系数 R^2 为 0.917 3,说明该回归方程与对应的响应值吻合程度能够达到 91.73%,该模型能解释 91.73%响应值的变化,模型

预测结果与实际结果有着较好的一致性。失拟项不显著($P=0.363\ 9>0.05$),说明试验无失拟因素存在,回归模型能充分反映实际情况。由 F 检验可知,对铜离子去除率的影响程度从大到小的因素排序依次为 C、A、B。由 P 值可知,A、B、C 对 R 影响不显著($P>0.05$),交互项 AB 的影响极显著($P<0.01$),AC、BC 的影响不显著($P>0.05$),二次项 A^2 对 R 的影响为极显著($P<0.01$),B^2、C^2 影响较显著($P<0.05$),由此可得 A 和 B 之间交互作用的影响明显。

3.1.2 响应曲面交互作用及结果分析

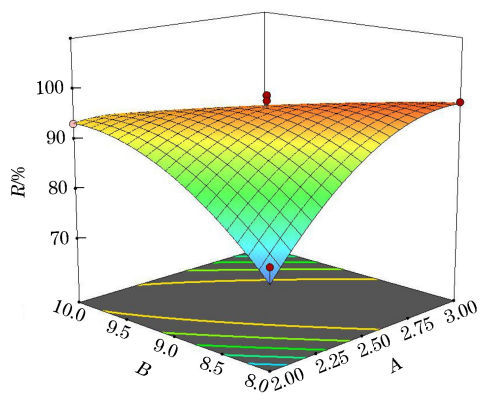
为了直观反映 A、B、C 三个因素之间的交互作用对 R 的影响,利用 Design-Expert 软件绘制了各因素与响应值之间的三维曲面和等高线分析图,如图 6 所示,曲面越陡峭,倾斜度越高,说明各因素之间的交互作用对响应值的影响越大,等高线疏密程度、颜色和形状可以反映因素之间交互作用是否显著[28-29]。由图 6 可知,相较于 AC 和 BC,AB 的响应曲面更为陡峭,等高线分布更密集,且呈椭圆形状,与表 4 中 AB 对 R 的影响为极显著($P<0.01$)一致。这说明 A 与 B 之间的交互作用明显,且对响应值的影响极显著,对铜离子去除效果有重要作用。

表 4 响应曲面二次模型的方差分析

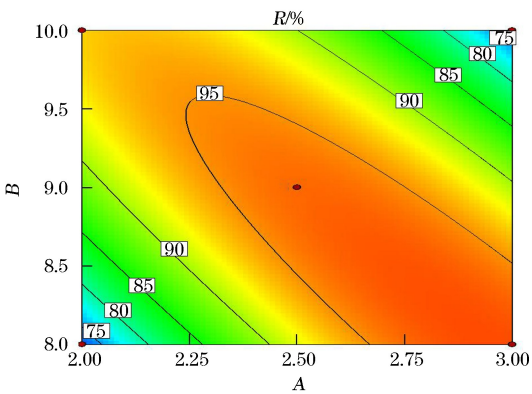
Table 4 Variance analysis of response surface quadratic model

来源	平方和	自由度	均方和	F 值	P 值
模型	1 012.25	9	112.47	8.63	0.004 8
A	8.49	1	8.49	0.65	0.446 2
B	5.33	1	5.33	0.41	0.542 8
C	19.94	1	19.94	1.53	0.256 0
AB	497.29	1	497.29	38.16	0.000 5
AC	42.51	1	42.51	3.26	0.113 9
BC	19.67	1	19.67	1.51	0.258 9
A^2	192.62	1	192.62	14.78	0.006 3
B^2	120.57	1	120.57	9.25	0.018 8
C^2	116.22	1	116.22	8.92	0.020 3
残差	91.22	7	13.03		
失拟项	46.81	3	15.60	1.41	0.363 9
纯误差	44.41	4	11.10		
总误差	1 103.47	16			

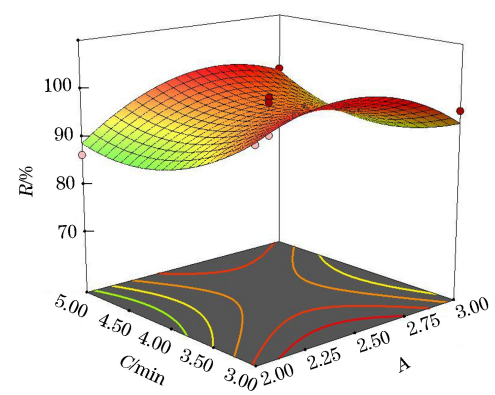
注:$P<0.05$,差异显著;$P<0.01$,差异极显著。



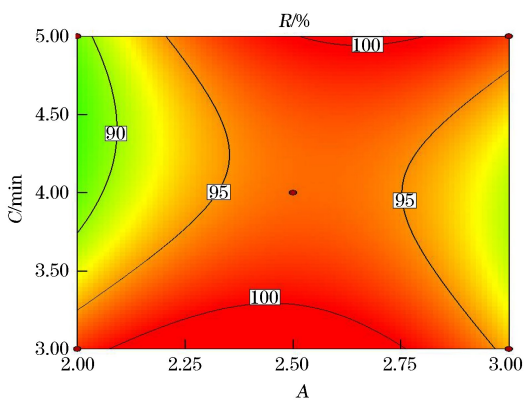
(a) $Y=f(A, B)$ 响应面



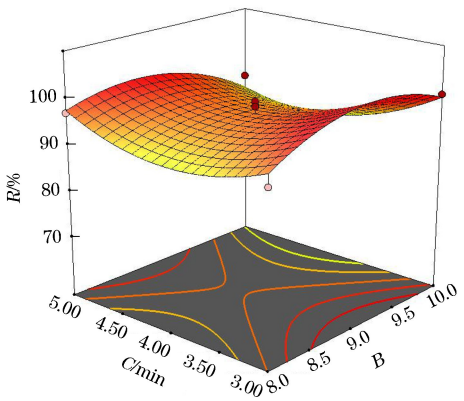
(b) $Y=f(A, B)$ 等高线



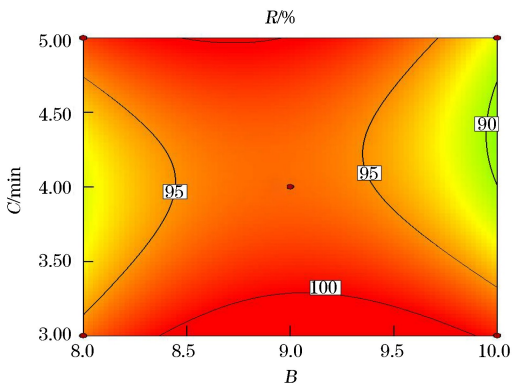
(c) $Y=f(A, C)$ 响应面



(d) $Y=f(A, C)$ 等高线



(e) $Y=f(B, C)$ 响应面



(f) $Y=f(B, C)$ 等高线

图 6 各因素对铜离子去除率影响的响应面图和等高线图

Fig.6 Response surface chart and contour line chart of the influence of various factors on the removal rate of copper ions

3.1.3 模型验证试验

为了考察模型的可靠性,用模型对铜离子浮选试验结果进行预测,并对试验预测值与实际值进行对比分析。铜离子去除率实际值和预测值分布见图7,图中斜线代表实际值和预测值完全吻合的情况。图7中大部分试验点均分布于直线上或靠近直线,离散性较小,表明模型拟合程度和可靠性较好。

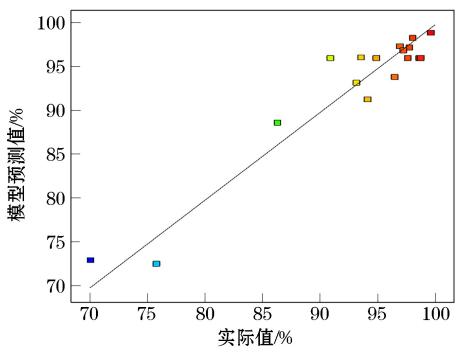


图 7 铜离子去除率模型预测值与试验值的对比

Fig.7 Comparison between model prediction values and experimental values of removal rate of copper ions

利用 Design-Expert 软件计算得到 A 为 2.5、B 为 9、C 为 4 min 时 Cu(Ⅱ)的去除率最高,且在此条件下,Cu(Ⅱ)去除率的最大值达到 100%。以预测试验方案进行 3 次重复试验,测定相应指标,试验结果见表 5。表 5 中 3 次试验的去除率均值为 99.71%,接近 100%,表明该结果符合客观实际。所以,利用响应面分析法试验优化铜离子浮选条件的方法是合理且可行的。

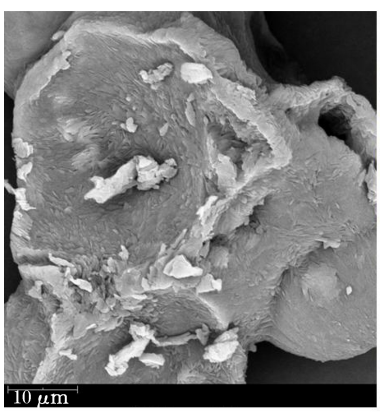
表 5 验证试验结果

Table 5 Results of verification experiments

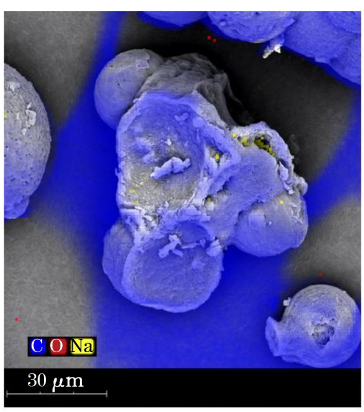
试验号	A	B	C/min	R/%	R 平均值%
1	2.5	9	4	99.77	
2	2.5	9	4	99.63	99.71
3	2.5	9	4	99.72	

4 形貌及元素分析

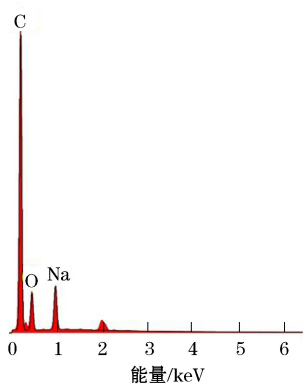
LS 与 Cu(Ⅱ)作用前后的扫描电镜(SEM)图如图 8(a)、图 8(d)所示。



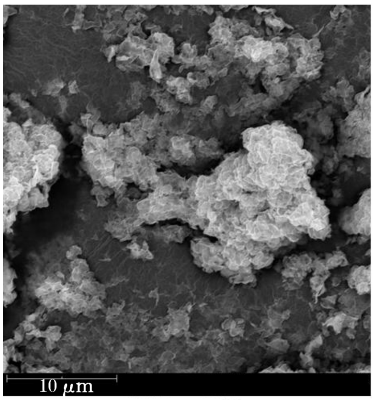
(a) LS-SEM 图



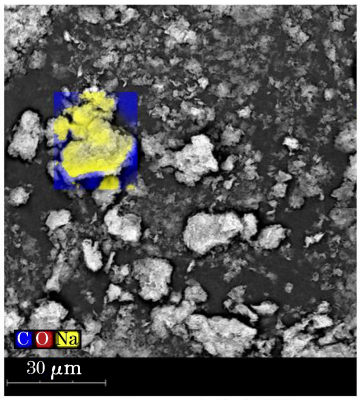
(b) LS-EDS 图



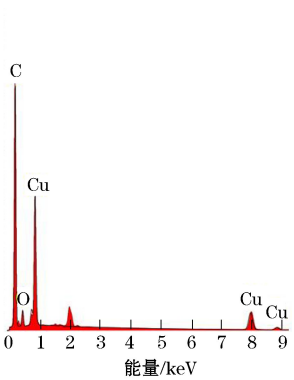
(c) LS-EDX 图



(d) LS-Cu(Ⅱ)-SEM 图



(e) LS-Cu(Ⅱ)-EDS 图



(f) LS-Cu(Ⅱ)-EDX 图

图 8 SEM、EDS 及 EDX 图

Fig.8 SEM, EDS and EDX pictures

由图 8 可以看出,LS 与 Cu(Ⅱ)作用后 LS-Cu(Ⅱ)络合物组织形态呈松散分层结构,且不密实,容易漂浮在水体中。相比LS-Cu(Ⅱ),LS 结构呈条状且排列密实,紧凑有序。能量色散谱仪(EDS)测试结果见图 8(b)、图 8(e)(颜色标识见电子版),蓝色代表 C,黄色代表Na(Ⅰ)/ Cu(Ⅱ),相较于反应前,LS-Cu(Ⅱ)络合物上的元素组成有明显变化。图8(e)中,Cu(Ⅱ)数量明显增加,且广泛分布于络合物上,说明在浮选过程中 LS 与 Cu 通过化学反应生成了稳定的络合物。能量色散 X 射线光谱(EDX)分析结果见图 8(c)、图 8(f),LS-Cu(Ⅱ)的 EDX 图谱中出现了 3 个 Cu(Ⅱ)特征峰,且 Cu(Ⅱ)的质量浓度从 0.00 上升至 5.15%(见表 6),表明反应中 Cu(Ⅱ)取代了 LS 中的 Na(Ⅰ),且 LS 对 Cu(Ⅱ)具有较好的吸附能力。

表 6 EDX 分析获得 LS 和 LS-Cu(Ⅱ)中各元素的质量浓度

Table 6 Mass concentration of each element in LS and LS-Cu(Ⅱ) obtained by EDX analysis %

样品名称	C	O	Na	Cu
LS	73.67	20.63	5.70	0.00
LS-Cu(Ⅱ)	67.55	27.30	0.00	5.15

5 结论

通过单因素条件试验,确定了 LS 浮选铜离子的最佳 LS 与 Cu(Ⅱ)的质量浓度比、溶液 pH 以及浮选时间,并通过响应曲面法对浮选条件进行优化,建立数学模型,进行了回归分析和各条件之间的交互作用分析,计算出条件的最佳组合,得到以下结论。

(1) 通过单因素条件试验,确定单因素最佳条件为:LS 与 Cu(Ⅱ)的质量浓度比为 2.5,溶液 pH 为 8,浮选时间为 5 min。该条件下 Cu(Ⅱ)去除率可达 97.97%。

(2) 采用响应曲面法对 3 个条件进行优化,构建 3 个条件与 Cu(Ⅱ)去除率之间的模型并得到拟合方程。回归和方差分析表明,所得到模型拟合程度和可靠性好。因素交互作用分析结果表明,LS 与 Cu(Ⅱ)的质量浓度比与溶液 pH 之间的交互作用显著。模型验证试验结果显示,3 次试验的铜离子去除率平均值为 99.71%,与模拟优化结果基本一致,表明应用响应曲面法优化条件的可靠性与可行性较高。

(3) 对 LS 与 LS-Cu(Ⅱ)络合物进行了形貌和元素分析,结果表明,LS-Cu(Ⅱ)络合物组织松散不密实,络合物稳定,与 LS 相比,LS 与 Cu(Ⅱ)作用后络合物中 Cu(Ⅱ)的质量浓度从 0.00 上升至5.15%,表明 LS 对 Cu(Ⅱ)具有较好的吸附能力。

参考文献(References):

[1] JIA Kai, YI Yuxia, MA Wuju, et al. Ion flotation of heavy metal ions by using biodegradable biosurfactant as collector: application and removal mechanism [J]. Minerals Engineering, 2022, 176: 107338.

[2] SELMA Akcha, SANTIAGO Gómez-Ruiz, SAFIA Kellou-Tairi, et al. Synthesis, characterization, solution equilibria, dft study, DNA binding affinity and cytotoxic properties of a cobalt(Ⅱ) complex with a 5-pyrazolone ligand(article)[J]. Inorganica Chimica Acta, 2018, 482: 738-748.

[3] 刘艳霖,朱睿,李雪,等.微纳米纤维离子交换树脂消除废水中重金属的应用研究进展[J].广东化工,2020,47(13):144-145.

LIU Yanlin, ZHU Rui, LI Xue, et al. Research progress of application of micro-nano fiber ion exchange resin in elimination heavy metals in wastewater[J]. Guangdong Chemical Industry,2020,47(13):144-145.

[4] 张益硕,周仲魁,李龙祥,等.羟基磷灰石改性膨润土对铀的吸附效果及其机制[J].复合材料学报,2023,40(12):6740-6755.
ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, LI Longxiang, et al. Study on adsorption effect and mechanism of uranium by hydroxyapatite modified bentonite[J]. Journal of Composite Materials,2023,40(12):6740-6755.

[5] 宋光敏.膜分离法在水和废水处理中的应用[J].清洗世界,2023,39(10):80-82.
SONG Guangmin. Application of membrane separation method in water and wastewater treatment[J]. Cleaning World,2023,39(10):80-82.

[6] 尹喆,田铭,陈聪瑢,等.贵金属金、银环境友好型回收新工艺研究进展[J].中国资源综合利用,2024,42(4):120-128.
YIN Zhe, TIAN Ming, CHEN Congrong, et al. Research progress on new environmentally-friendly recycling processes for precious metals of gold and silver[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2024,42(4):120-128.

[7] IMAN Y, EL-Sherif, SAGAR Tolani, et al. Polymeric nanofibers for the removal of Cr(Ⅲ) from tannery waste water[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 129:410-413.

[8] FATEMEH Sadat Hoseinian, MEHDI Irannajad, ALI Nooshabadi A J. Ion flotation for removal of Ni(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) ions from wastewaters[J]. International Journal of Mineral Processing,2015,143:131-137.

[9] 罗思岗,赵志强,刘建远,等.新型捕收剂 BKG721 在贵金属矿浮选中的应用研究[J].有色金属(选矿部分),2018(4):85-88.
LUO Sigang, ZHAO Zhiqiang, LIU Jianyuan, et al. Application research of new type collector BKG721 in flotation of precious metal ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2018(4):85-88.

[10] CYRIL Micheau, ANDREAS Schneider, LUC Girard, et al. Evaluation of ion separation coefficients by foam flotation using a carboxylate surfactant[J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2015,470:52-59.

[11] LOBACHEVA O, BERLINSKII I, CHEREMISINA O. Solvent sublation and ion flotation in aqueous salt solutions containing Ce(Ⅲ) and Y(Ⅲ) in the presence of a surfactant [J]. Russian Journal of Applied Chemistry,2014,87(12):1863-1867.

[12] 肖雨洪.工业废水中重金属离子处理方法研究进展[J].浙江化工,2023,54(5):38-44.
XIAN Yuhong. Research progress on treatment methods of heavy metal ions in industrial wastewater[J]. Zhejiang Chemical Industry,2023,54(5):38-44.

[13] KHATIR Mehdi Zakeri, ABDOLLAHY Mahmoud, KHALESI Mohammad Reza, et al. The selective separation of neodymium from aluminum using ion flotation[J]. Minerals Engineering,2022,180:107480.

[14] 胡鹏飞,李成哲,林观清,等.酸性水溶液中铀的离子浮选分离[J].武汉理工大学学报,2024,46(1):43-47.
HU Pengfei, LI Chengzhe, LIN Guanqing, et al. Separation of uranium in acidic aqueous solution by ion flotation[J]. Journal of Wuhan University of Technology,2024,46(1):43-47.

[15] ÜNZILE Yenial, GÜLAY Bulut. Examination of flotation behavior of metal ions for process water remediation[J]. Journal of Molecular Liquids,2017,241:130-135.

[16] 常鲁平.氧化石墨烯基纳米捕收剂离子浮选法处理含铜废水研究[D].郑州:郑州大学,2022.
CHANG Luping. Study on process of copper-containing wastewater by ion flotation with graphene oxide based nano collector[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University,2022.

[17] SCHLEBUSCH Lzak, POTT Robert William McClelland, TADIE Margreth. The ion flotation of copper, nickel, and cobalt using the biosurfactant surfactin[J]. Discover Chemical Engineering,2023,3(1):7.

[18] HU Jianlong, JU Ran, ZHAO Jixu, et al. Ion flotation for heavy metal removal with biosurfactant sodium lauroyl methyl isethionate: Operational parameters and removal mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2024,340:126667.

[19] MITAL Chakankar, KATRIN Pollmann, MARTIN Rudolph. Selective removal of gallium from mixed metal solutions with arsenic by ion flotation using the biosurfactant rhamnolipid[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024,58:104879.

[20] 石爽.糖苷类表面活性剂的合成及其在离子浮选中的应用[D].天津:天津科技大学,2021.
SHI Shuang. Synthesis of glycoside surfactant and its application in ion flotation system[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology,2021.

[21] 王曦宇,哈斯.壳聚糖吸附剂对重金属的吸附研究[J].山东化工,2023,52(23):29-31+36.
WANG Xiyu, Haas. Adsorption study of heavy metals by chitosan adsorbent[J]. Shandong Chemical Industry,2023, 52(23):29-31+36.

[22] 易玉霞.生物表面活性剂去除废水中重金属离子的研究[D].郑州:郑州大学,2022.
YI Yuxia. Study on removal of heavy metals from wastewater by biosurfactant[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University,2022.

[23] 徐文柱.表面活性剂在电镀中的应用[J].过滤与分离,2014,24(4):40-46.
XU Wenzhu. Application of surfactants in electroplating[J]. Filtration and Separation,2014,24(4):40-46.

[24] RUBIN A J, JOHNSON J D. Effect of pH on ion and precipitate flotation systems[J]. Analytical Chemistry, 2002,39(3):298-302.

[25] 沈立.阳离子表面活性剂在固-液界面上的吸附机制[J].宝鸡文理学院学报(自然科学版),2019,39(4):8.
SHEN Li. Adsorption mechanism of cationic surfactants at solid-liquid interfaces[J]. Journal of Baoji University of Arts and Sciences (Natural Science Edition),2019,39(4):8.

[26] 吕建晓.表面活性剂胶束溶液与金属离子相互作用的机理研究[D].大连:大连理工大学,2005.
LYU Jianxiao. Mechanistic study on the interaction between surfactant micellar solutions and metal ions[D]. Dalian: Dalian University of Technology,2005.

[27] MA Zhiyuan, ZHENG Shirui, HAN Haixia, et al. The bioactive components of coreopsis tinctoria (asteraceae) capitula: Antioxidant activity in vitro and profile in rat plasma[J]. Journal of Functional Foods,2016,20:575-586.

[28] MEHMET Ünsal, IşıL Işik-Gülsaç, ERSI Üresin, et al. Optimisation of biomass catalytic depolymerisation conditions by using response surface methodology[J]. Waste Management & Research,2020,38(3):322-331.

[29] JIANG Yiqi, WANG Hong, ZHAO Caifang, et al. Establishment of stable microalgal-bacterial consortium in liquid digestate for nutrient removal and biomass accumulation[J]. Bioresource Technology, 2018, 268: 300-307.