

# 酶交联螺蛳蛋白/ $\text{Ca}^{2+}$ 絮凝剂 处理高浊度废水的研究

毛少辉<sup>1</sup>, 白波<sup>1,2\*</sup>, 胡娜<sup>2</sup>, 王洪伦<sup>2</sup>

(1. 长安大学旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 陕西 西安 710054;

2. 中科院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001)

**摘要:**以螺蛳蛋白(Msp)为原料,通过转谷氨酰胺酶(TGase)钙双交联反应制备了大分子质量的酶交联螺蛳蛋白/ $\text{Ca}^{2+}$ 絮凝剂(TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ ),利用 FT-IR、SEM-EDS、Zeta 电位对其结构进行表征,考察了 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  对高岭土悬浮液絮凝性能的影响。结果表明, $\text{Ca}^{2+}$  浓度影响 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  的絮凝性能,在  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为 0.2 mol/L 时 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  因具有良好的桥接作用和电荷中和能力,表现出优秀的絮凝性能并具有较小污泥体积。在 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  用量为 1.25 mL、pH 为 6 时,浊度去除率达到 99.89%,污泥体积分数为 28 mL/L。同时, TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  具有很宽的絮凝范围,在 pH 2~12 的范围内去除率达到 97% 以上,絮体粒径达到 18  $\mu\text{m}$ ,沉降速度为 2.21 mm/s。

**关键词:**螺蛳蛋白;交联;絮凝剂;高浊度废水

中图分类号:TE991.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)05-0150-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.029

## Enzyme-crosslinked mud snail protein/ $\text{Ca}^{2+}$ flocculant for treatment of high turbidity wastewater

MAO Shao-hui<sup>1</sup>, BAI Bo<sup>1,2\*</sup>, HU Na<sup>2</sup>, WANG Hong-lun<sup>2</sup>

(1. The Ministry of Education's Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effect in Arid Region,

Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. Northwest Institute of Plateau Biology,

Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

**Abstract:** A large molecular weight enzyme-crosslinked mud snail protein/ $\text{Ca}^{2+}$  flocculant (TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ ) is prepared through double cross-linking with transglutaminase (TGase) and calcium with mud snail protein (Msp) as raw materials, and its structure is characterized by FT-IR, Zeta, SEM-EDS. The influences of TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  on the flocculation performance of kaolin suspensions are investigated. It is verified that  $\text{Ca}^{2+}$  content influences the flocculation performance of TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ . As  $\text{Ca}^{2+}$  content is 0.2 mol·L<sup>-1</sup>, TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  has good bridging and charge neutralization ability, which makes it exhibit excellent flocculation performance and generate a small sludge volume. The removal rate of turbidity reaches 99.89% and the volume fraction of sludge is 28 mL·L<sup>-1</sup> when pH is 6 and the dosage of TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  is 1.25 mL. In addition, TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  has a wide flocculation range. The removal rate of turbidity can exceed 97% in the range of pH 2~12. Meanwhile, the floc particle size of TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  reaches 18  $\mu\text{m}$  with a settling rate of 2.21 mm·L<sup>-1</sup>.

**Key words:** mud snail protein; crosslinking; flocculant; high turbidity wastewater

高浊度废水普遍存在于采矿、冶炼以及建筑施工等行业<sup>[1]</sup>。高浊度废水通常含有大量的细微固体悬浮物,会降低水体的透光率,对微生物和水生态系统造成极大的危害<sup>[2]</sup>。絮凝法因操作简单、成本低廉、效果显著等优点被广泛运用于高浊度废水处理中<sup>[3]</sup>。传统的絮凝剂主要分为无机絮凝剂和有机合成高分子絮凝剂<sup>[4-6]</sup>,其存在一定程度的二次污染和生物毒性,阻碍其广泛使用<sup>[7-8]</sup>。

生物基絮凝剂由于来源广泛、无毒且生物降解性好,近些年备受关注<sup>[9]</sup>。蛋白质由于其大分子和

带电特性被认为是生物絮凝剂的来源之一。2004年 Akira Suzuki 等<sup>[10]</sup>就发现甲基化鸡蛋蛋白具有絮凝效果。螺蛳是一种软体动物,其腹足部分蛋白质质量分数达到 60%,并且外壳含有丰富的钙元素,因此可以作为蛋白质基絮凝剂新来源<sup>[11]</sup>。然而,天然蛋白质与合成高分子絮凝剂相比分子质量较小,不利于絮凝剂的桥接作用。为了克服该缺陷,采用转谷氨酰胺酶(TGase)钙双交联反应制备酶交联螺蛳蛋白/ $\text{Ca}^{2+}$ 絮凝剂(TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ )<sup>[12]</sup>,双交联反应可以提高 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  的分子质量,促进桥

收稿日期:2021-05-24;修回日期:2022-03-05

基金项目:长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(300102291403);陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2021SF-497)

作者简介:毛少辉(1997-),男,硕士研究生,主要从事新型功能材料方面的研究工作,1642567105@qq.com;白波(1972-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事纳米复合物的制备及应用研究,通讯联系人,baibochina@163.com。

接作用。同时, Ca<sup>2+</sup>能提高 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup> 表面的正电荷量, 促进电荷中和作用, 从而提高其絮凝性能。

笔者采用等电点沉淀法提取了螺蛳蛋白(Msp)。通过 TGase 钙双交联反应制备 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup> 絮凝剂, 并利用 FT-IR、SEM-EDS、Zeta 电位对其进行表征。以高岭土悬浮液考察了絮凝剂用量、Ca<sup>2+</sup> 浓度、溶液 pH、沉降时间对 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup> 絮凝性能的影响, 并研究了其污泥体积产量以及絮体尺寸和沉降性能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

螺蛳从校园附近的当地供应商处获得; 氢氧化钠, 天力化学试剂有限公司生产; 盐酸, 天津市富宇精细化工有限公司生产; 高岭土, 天津市富晨化工厂生产; 磷酸二氢钠、磷酸氢二钠, 上海化学工业园区生产; 转谷氨酰胺酶, 合肥博美生物科技有限责任公司生产。

SCIENTZ-10ND 冷冻干燥机; DF-101 集热式恒温加热搅拌器; JB-1A 型磁力搅拌器; 752 INESA 紫外-可见分光光度计; JCJ04 颗粒沉降仪; PHSJ-3F pH 计; Zetasizer Nano ZSE 型 Zeta 电位仪; Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪; Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜。

### 1.2 螺蛳蛋白和氯化钙的提取

螺蛳去除外壳得到腹足肌部分, 将腹足破碎后在-45℃冷冻干燥 24 h 并研磨成粉末。粉末按照 2.5% (W/V) 分散在 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液中, 在 40℃ 下快速搅拌 40 min。离心分离不溶物后用 0.1 mol/L HCl 溶液将提取液的 pH 调至 4.3, 离心即得到 Msp<sup>[11]</sup>。螺蛳外壳清洗干净后研磨粉碎, 用 4% (W/V) 的盐酸溶解 3 h, 离心去除不溶物, 在 115℃ 干燥得 CaCl<sub>2</sub>, 以 EDTA 滴定法测定 CaCl<sub>2</sub> 溶液的浓度<sup>[13]</sup>。

### 1.3 酶交联螺蛳蛋白/Ca<sup>2+</sup> 絮凝剂的制备

Msp 按照 10% (W/V) 分散在 100 mL 0.1 mol/L 的磷酸钠缓冲溶液 (pH = 7.2) 中, 然后加入 TGase 至质量分数为 0.025% 并在 40℃ 下缓慢搅拌<sup>[14]</sup>。反应 1 h 后, 在 4 000 r/min 下离心 5 min, 用去离子水清洗 3 次, 将 CaCl<sub>2</sub> 溶液加入交联螺蛳蛋白至所需浓度, 在 40℃ 保温 2 h 所得产物即为 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>, 将其冷冻干燥后作为表征样品。

### 1.4 絮凝剂的表征

利用 Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪并通过 KBr 压片法对絮凝剂进行红外光谱分析; 利用 Zetasizer Nano ZSE 型 Zeta 电位仪对絮凝剂电性能进行分析; 利用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜及其附带的 X 射线电子能谱仪对絮凝剂表面形貌和元素组成进行分析。

### 1.5 絮凝实验

采用高岭土悬浮液测定絮凝剂的絮凝性能。在室温下将 0.4 g 高岭土分散在 100 mL 的去离子水中, 搅拌 10 min 保证其完全分散。用 0.1 mol/L 的盐酸和 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液将悬浮液调至所需 pH, 然后将预定量的絮凝剂加入高岭土悬浮液中。先以 400 r/min 快速搅拌 4 min, 然后在 100 r/min 慢搅 10 min, 最后静置 20 min。取液面下 2 cm 处的上清液于 550 nm 处测定吸光度, 以不加絮凝剂的高岭土悬浮液作为对照组<sup>[15]</sup>。计算浊度去除率:

$$C = (1 - A_t/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

其中:  $C$  为浊度去除率;  $A_0$  为对照组高岭土悬浮液的吸光度;  $A_t$  为絮凝后的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酶交联螺蛳蛋白/Ca<sup>2+</sup> 絮凝剂的制备

TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup> 的合成机理如图 1 所示。将 Msp 和 CaCl<sub>2</sub> 提取后, 在 TGase 的作用下 Msp 分子间的谷氨酸残基和赖氨酸残基反应形成酰胺键, 将

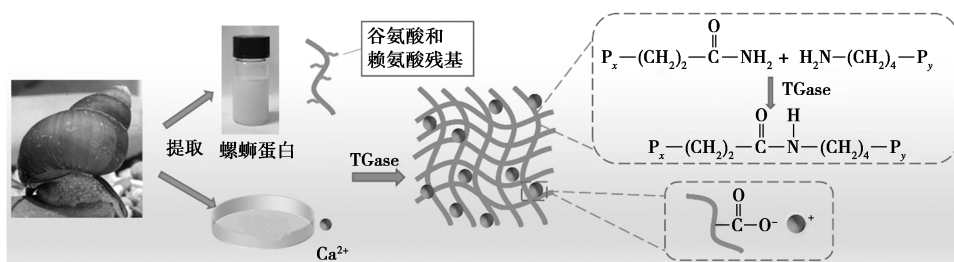


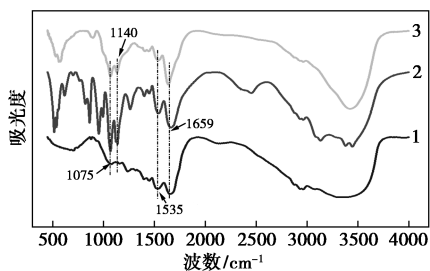
图 1 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup> 的合成原理图

Msp 连接起来生成具有三维网状结构的交联螺蛳蛋白(TGase-Msp),成功提高了 TGase-Msp 的分子质量。然后在 Ca<sup>2+</sup>作用下,TGase-Msp 表面的 COO—与 Ca<sup>2+</sup>形成离子键得到 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>。Ca<sup>2+</sup>进一步交联 TGase-Msp,并封闭其表面的羧基残基,提高了 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>表面的正电荷含量。所得样品按照 Ca<sup>2+</sup>浓度分别以 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.1、TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.15、TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2、TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.3 表示。

## 2.2 酶交联螺蛳蛋白/Ca<sup>2+</sup>絮凝剂的表征

### 2.2.1 FT-IR 分析

Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>的 FT-IR 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,1 600~1 700 cm<sup>-1</sup>是酰胺 I 带的吸收峰,1 550~1 510 cm<sup>-1</sup>是酰胺 II 带的吸收峰,这些都是蛋白质的特征吸收。与 Msp 的 FT-IR 谱图相比,交联后的样品吸收带有很大的不同,首先 TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>在 1 535 cm<sup>-1</sup>和 1 659 cm<sup>-1</sup>有 2 个更强的吸收峰,分别是酰胺基团中 N—H 的弯曲振动和 C=O 的伸缩振动,这是由于转谷氨酰胺酶交联反应是通过酰胺键将 Msp 连接起来,所以交联蛋白样品中有更强的酰胺基团的特征吸收峰<sup>[16]</sup>。同时 1 659 cm<sup>-1</sup>处的变化也与 COO—和 Ca<sup>2+</sup>形成了离子键有关<sup>[12]</sup>。其次在 1 075 cm<sup>-1</sup>和 1 140 cm<sup>-1</sup>出现 2 个新的吸收峰,均源于 C—O 的伸缩振动,这与 Msp 与 TGase 的相互作用有关,吴小蒙等<sup>[14]</sup>在研究交联牛奶酪蛋白和大豆分离蛋白时也得到了相同的结果。这些结构的变化都说明 Msp 成功地发生了交联反应。



1—Msp;2—TGase-Msp;3—TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>

图 2 Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>的红外光谱图

### 2.2.2 SEM-EDS 分析

Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>的 SEM-EDS 分析结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,Msp 的表面面貌比较光滑、结构致密,而 TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>表面面貌与 Msp 相比呈现明显的三维粗糙多孔结构,产物整体呈膨松状,具有层次

不一的褶皱。这是由于提高了絮凝剂的比表面积,增加了污染物和絮凝剂之间的接触机会,从而提高了絮凝剂的吸附能力和桥接作用。因此 TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>具有更好的絮凝性能。同时 X 射线电子能谱分析表明,交联过后 TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>的 N 元素质量分数降低。这是由于交联反应发生在 Msp 的赖氨酸和谷氨酸残基之间,酰胺键的形成导致 TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>的氨基质量分数降低,所以 N 元素的质量分数下降,证明 Msp 的成功交联。而且 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>显示了明显的 Ca 元素峰,表明了 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>中 Ca<sup>2+</sup>的存在。

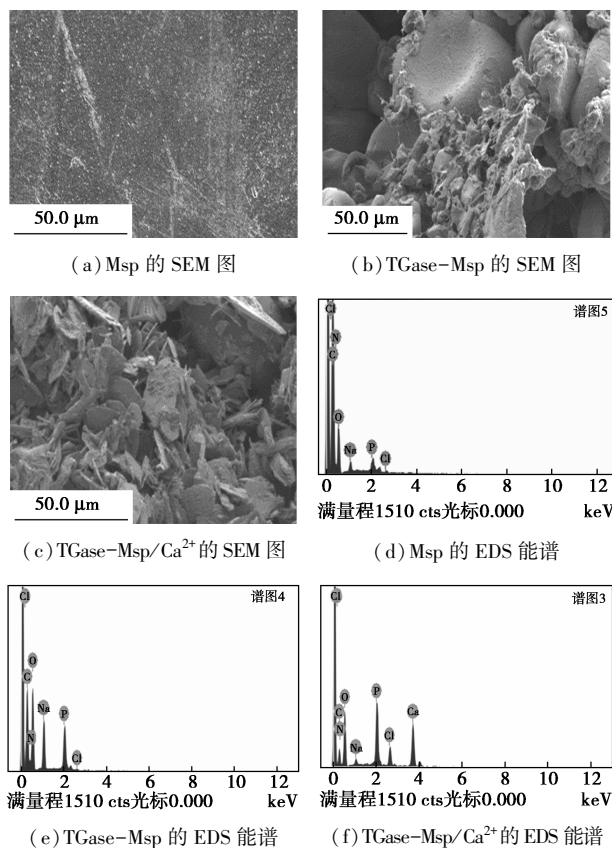
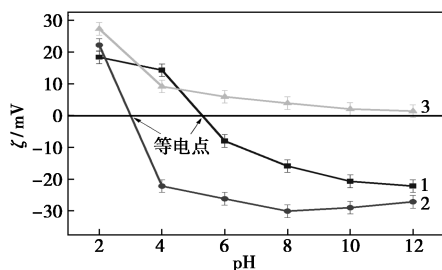


图 3 Msp、TGase-Msp、TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>的 SEM 图片和 EDS 能谱

### 2.2.3 Zeta 电位分析

絮凝剂的表面电势极大地影响其絮凝性能。Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>在不同 pH 下的 Zeta 电位如图 4 所示。由图 4 可知,Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>的 Zeta 电位随着 pH 的增加呈下降趋势,这是由于蛋白质表面负电基团的解离。而且,交联后的 TGase-Msp 具有更低的 Zeta 电位,同时等电点向低 pH 方向移动。这是因为氨基作为正电荷的主要来源,交联反应中酰胺键的形成导致

TGase-Msp 的氨基质量分数降低,从而导致其 Zeta 电位降低。证明 Msp 的成功交联。而与 Msp 和 TGase-Msp 相比,TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  具有明显的正电位,说明  $\text{Ca}^{2+}$  不但参与了 Msp 的交联,而且提高了 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  表面的正电荷质量分数。



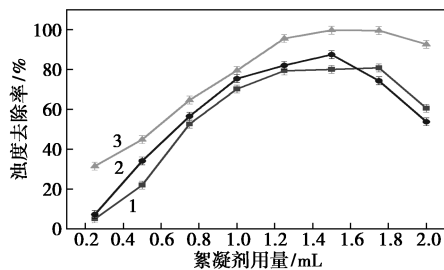
1—Msp;2—TGase-Msp;3—TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$

图4 Msp、TGase-Msp、TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  的 Zeta 电位图

## 2.3 絮凝性能

### 2.3.1 絮凝剂用量对絮凝效果的影响

pH 为 6 时,絮凝剂用量对 Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ -0.15 浊度去除率的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出,随着絮凝剂用量的增加,浊度去除率均呈先上升后下降的趋势。这是因为絮凝剂用量不足时,悬浮颗粒与絮凝剂之间的作用不足以引发絮凝,而当用量超过最佳剂量时,空间位阻和过量电荷会导致絮体的再稳定。当 Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ -0.15 用量分别是 1.75、1.50 mL 和 1.50 mL 时,浊度去除率达到最大值,分别为 80.827%、87.463% 和 99.733%。说明通过 TGase 交联成功提高了 TGase-Msp 和 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ -0.15 的絮凝性能,这是由于交联反应提高了分子质量,促进了 TGase-Msp 和 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ -0.15 的桥接作用。TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ -0.15 在加入  $\text{Ca}^{2+}$  后,絮凝性能进一步提升,最大浊度去除率达到 99.733%,这是由于  $\text{Ca}^{2+}$  提高了 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  的正电荷质量分数,增强了电荷中和作用,并进一步的



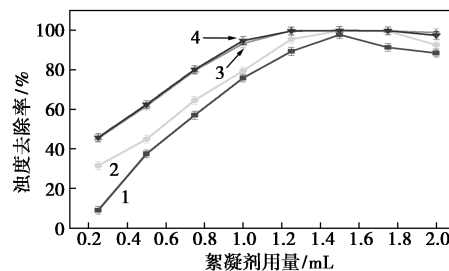
1—Msp;2—TGase-Msp;3—TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$

图5 絮凝剂用量对絮凝性能的影响

提升了桥接作用。因此,从用量和浊度去除率方面来说,TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$  更加优秀。

### 2.3.2 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度对絮凝效果的影响

$\text{Ca}^{2+}$  浓度对絮凝效果的影响如图 6 所示。由图 6 可知,随着絮凝剂用量的增加絮凝剂的浊度去除率都呈现先上升后下降的趋势。在相同的絮凝剂用量下,浊度去除率随着  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加而增加,超过 0.2 mol/L 后浊度去除率保持不变。这是因为较低的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度不足以同时满足电荷中和以及桥接作用,从而导致较差的絮凝效果和较高的投加量。随着  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加可以达到良好的电荷中和及桥接作用,从而有较高的浊度去除率。然而过高的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度会产生过量的正电荷,导致悬浮液再稳定并降低絮凝效果。因此以  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为 0.2 mol/L 的 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ -0.2 进行后续的性能测试。

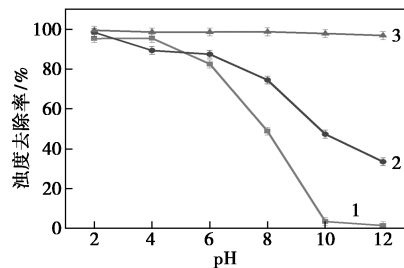


1—TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ -0.1;2—TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ -0.15;  
3—TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ -0.2;4—TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ -0.3

图6  $\text{Ca}^{2+}$  浓度对絮凝性能的影响

### 2.3.3 溶液 pH 对絮凝效果的影响

溶液 pH 对絮凝性能的影响如图 7 所示。由图 7 中可以看出,随着 pH 增加,最佳剂量下 Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ -0.2 浊度去除率逐渐下降,且 Msp 下降的非常迅速,这与其等电点有着密切的关系。当 pH 为 4.0 时,Msp 的浊度去除率达到最大,为 95.455%;pH 为 2.0 时,TGase-Msp 达到最大,为 98.431%,而 TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ -0.2 达到最大,为 99.893%,并且在 pH 2~12 可以达到



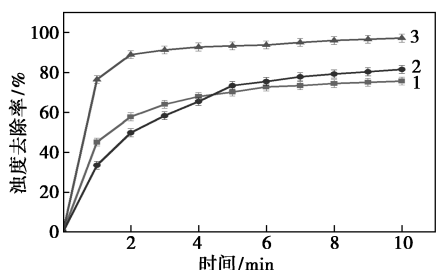
1—Msp;2—TGase-Msp;3—TGase-Msp/ $\text{Ca}^{2+}$ -0.2

图7 溶液 pH 对絮凝性能的影响

97.0%以上。因此, TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 相比于 Msp 和 TGase-Msp 具有更宽的高效絮凝范围,且能在近中性的范围达到优秀的絮凝效果,这可以减少设备在酸性环境中的腐蚀。这是因为 TGase-Msp、TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 的高分子质量增强了吸附桥接作用,从而提高了碱性环境下的絮凝性能, TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 由于 Ca<sup>2+</sup> 的加入进一步提升电荷中和及桥接作用,从而具有更宽的高效絮凝范围。

### 2.3.4 沉淀时间对絮凝效果的影响

沉降时间对于絮凝效果的影响如图 8 所示。由图 8 中可以看出,随着沉淀时间增加, Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 的浊度去除率先快后慢,然后逐渐稳定。这是因为絮体尺寸不一致,大尺寸的絮体沉降速度快而小颗粒沉降速度较慢。而且絮凝反应主要发生在前 10 min,在 10 min 时, Msp 及 TGase-Msp、TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 的浊度去除率分别达到 75.639%、81.531% 和 97.228%。说明 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 可以打破高浊度废水的稳定性,在短时间内迅速沉降颗粒,从而提高效率并降低工业废水处理的成本。



1—Msp; 2—TGase-Msp; 3—TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2

图 8 沉降时间对于絮凝效果的影响

### 2.3.5 污泥体积

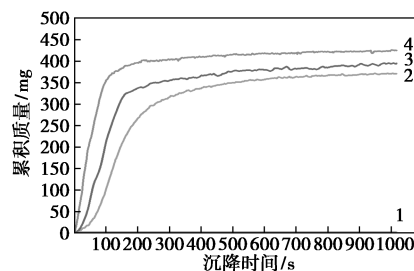
以 1 L 的高岭土悬浮液(4.0 g/L)所产生的絮体体积为污泥体积指标,对不同絮凝剂在 1.50 mL 投加量下产生的絮体总体积进行研究,结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出, Msp 产生的污泥体积较小,这是因为去除率较小,悬浮颗粒物没有被完全沉降下来。而 TGase-Msp 产生的污泥体积较大,这是因为其只存在桥接作用。对于 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>,其相对 Msp 及 TGase-Msp 产生更小的污泥体积,但随着 Ca<sup>2+</sup> 浓度的增加,产生的污泥体积也会增加。这是因为 Ca<sup>2+</sup> 的加入提升了电荷中和及桥接作用,从而形成更加致密的絮体结构,但过高的 Ca<sup>2+</sup> 浓度会产生过量正电荷,导致絮体蓬松从而增加污泥体积<sup>[17]</sup>。

表 1 不同絮凝剂的污泥体积

絮凝剂	污泥体积/ (mL·L <sup>-1</sup> )	絮凝剂	污泥体积/ (mL·L <sup>-1</sup> )
Msp	32	TGase-Msp-0.15	28
TGase-Msp	42	TGase-Msp-0.2	28
TGase-Msp-0.1	26	TGase-Msp-0.3	32

### 2.3.6 沉降曲线和絮体的粒径分布

利用 JCJ04 颗粒沉降仪并通过沉淀平衡法测定了 Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 的沉降曲线和絮体的粒径分布,结果如图 9、表 2 所示。由图 9 中可以看出, Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 形成的絮体的累积质量最初迅速增加,然后缓慢上升至平稳状态。根据 Hideshi Seki 等<sup>[18]</sup>提出的方法,从质量累积曲线的初始斜率得到 Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 的絮体沉降速度分别为 1.2、1.33 mm/s 和 2.21 mm/s。相比 Msp 和 TGase-Msp,经 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 处理后的絮体沉降速度最快。表明 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 在加速固液分离方面具有优势。此外,根据易达性模型(EAM),由于沉降速度快, TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 的旋转半径较大,因此更容易与污染物颗粒凝聚形成絮体,有利于提高絮凝效率<sup>[19]</sup>。高岭土的粒径为



1—高岭土; 2—Msp; 3—TGase-Msp; 4—TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2

图 9 Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 沉降曲线

表 2 Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 形成絮体的主要粒径分布

Msp		TGase-Msp		TGase-Msp/Ca <sup>2+</sup> -0.2	
絮体粒径/ μm	百分比/ %	絮体粒径/ μm	百分比/ %	絮体粒径/ μm	百分比/ %
9	9.09	13	18.42	18	18.92
10	15.15	14	13.15	19	13.51
11	12.12	15	10.52	20	10.81
12	9.09	16	7.89	21	8.11
13	9.09	17	7.89	22	8.11

842.7 nm,由表2可知,经过 Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 絮凝后,形成的絮体主要粒径分别在 10、13 μm 和 18 μm 左右。表明 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 所形成的絮体尺寸大于 Msp 和 TGase-Msp。因此,TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 絮凝后的絮体可以更加快速沉降到烧杯底部,得到澄清的上清液,并具有更优秀的絮凝性能。

### 2.3.7 絮体的 SEM 分析

Msp、TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 絮凝后形成的絮体的 SEM 分析结果如图 10 所示。由图 10 中可以看出,自由沉积的高岭土表现出相对分散的状态。而经过絮凝后,絮体呈紧密的网状结构,大大提高了固液分离的速率。同时,絮体由紧密聚集且无序排列的颗粒和各种粒径的碎片组成,显示出规则的三维簇。其中 Msp 形成的絮体较小且比较致密,这是因为 Msp 干燥后呈光滑致密的结构。而且 TGase-Msp 和 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 形成的絮体较大,这与絮体粒径分布所得结果一致。

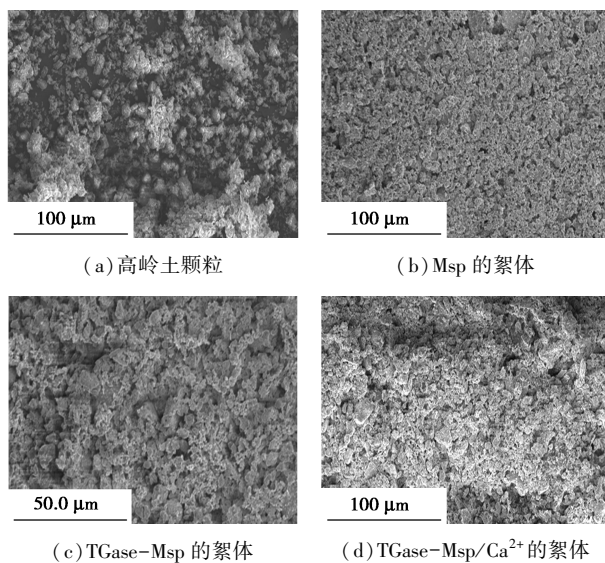
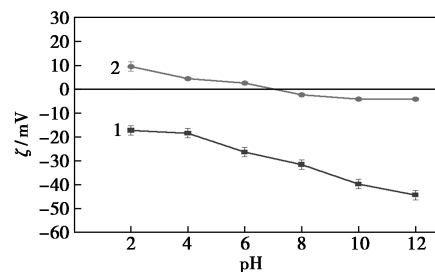


图 10 自由沉降的高岭土颗粒、Msp、TGase-Msp、TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 形成絮体的 SEM 图

### 2.3.8 高岭土悬浮液的 Zeta 电位分析

经 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 絮凝前后高岭土悬浮液 Zeta 电位的变化情况如图 11 所示。由图 11 中可以看出,二者的 Zeta 电位随着 pH 的增加而下降,且高岭土在 pH 2~12 的范围内都呈负电性,这主要与高岭土的组成和晶体结构有关,高岭土晶体结构由 Si—O 四面体层和 Al—O 八面体层交替排列,表面的活性基团类型为 O<sup>2-</sup>,因此通常带负电荷<sup>[20]</sup>。经过 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 絮凝后取上清液测定 Zeta 电位,上清液接近零电位,说明絮凝过程中发生了电

荷中和作用。1.25 mL TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 静置 20 min 时,絮凝后上清液澄清透明,表明 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 达到了良好的絮凝效果。



1—高岭土;2—絮凝后的上清液

图 11 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 絮凝前后高岭土悬浮液的 Zeta 电位

## 3 结论

(1) 采用 TGase 钙双交联反应制备了 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup> 絮凝剂,FT-IR、SEM-EDS、Zeta 电位分析证明了 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup> 的成功合成,且 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup> 絮凝剂具有粗糙的表面和丰富的多孔结构。

(2) TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup> 因其大分子质量和表面正电性而具有优良的吸附桥接作用及电荷中和能力,因此,TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup> 具有优良的絮凝性能。

(3) Ca<sup>2+</sup> 浓度对 TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup> 的絮凝效率有影响,Ca<sup>2+</sup> 浓度为 0.2 mol/L 时具有 99.89% 的浊度去除率,且具有较小的污泥体积(28 ml/L);Ca<sup>2+</sup> 浓度超过 0.2 mol/L 时浊度去除率基本不变,但污泥体积增大。

(4) TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup> 相比 Msp 和 TGase-Msp 具有更高的澄清效率和较低的投加量,且具有更宽的高效 pH 的絮凝范围。TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 在 pH 为 6、投加量为 1.25 mL 时,浊度去除率为 99.89%,并在 pH 2~12 范围内保持 97% 以上。同时,TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup>-0.2 具有更大的絮体粒径(18 μm) 和更快的沉降速度(2.21 mm/s)。

(5) TGase-Msp/Ca<sup>2+</sup> 絮凝剂绿色高效、生物可降解,充分利用了螺蛳资源,为高浊度废水处理提供了一个新借鉴。

## 参考文献

- [1] Feng L, Zheng H, Gao B, *et al.* Fabricating an anionic polyacrylamide (APAM) with an anionic block structure for high turbidity water separation and purification [J]. RSC Advances, 2017,7(46):28918-28930.

- [2] Ferasat Z, Panahi R, Mokhtarani B. Natural polymer matrix as safe flocculant to remove turbidity from kaolin suspension; Performance and governing mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 255(11): 109939.1-10.
- [3] Teh C Y, Budiman P M, Shak K P Y, *et al.* Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(16): 4363-4389.
- [4] Chao H J, Zhang X, Wang W, *et al.* Evaluation of carboxymethylpullulan-AICI-3 as a coagulant for water treatment; A case study with kaolin [J]. *Water Environment Research*, 2020, 92(2): 302-309.
- [5] Lee C S, Robinson J, Chong M F. A review on application of flocculants in wastewater treatment [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2014, 92(6): 489-508.
- [6] Wei H, Gao B, Ren J, *et al.* Coagulation/flocculation in dewatering of sludge; A review [J]. *Water Research*, 2018, 143(15): 608-631.
- [7] Sun P, Tian Q Y, Zhao M G, *et al.* Aluminum-induced ethylene production is associated with inhibition of root elongation in *Lotus japonicus* L [J]. *Plant & Cell Physiology*, 2007, 48(8): 1229-1235.
- [8] Liu X, Lu X, Xie J, *et al.* Synthesis of a novel tunable lignin-based star copolymer and its flocculation performance in the treatment of kaolin suspension [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210(8): 355-363.
- [9] Huang W, Yang G, Liu Y, *et al.* Preparation of cellulose-base amphoteric flocculant and its application in the treatment of wastewater [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 215(7): 179-188.
- [10] Seki H, Suzuki A. Flocculation of diatomite by methylated egg albumin [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 263(1): 42-46.
- [11] Xia S H, Wang Z, Xu S Y. Characteristics of *Bellamyia purificata* snail foot protein and enzymatic hydrolysates [J]. *Food Chemistry*, 2007, 101(3): 1188-1196.
- [12] Liang X, Ma C, Yan X, *et al.* Structure, rheology and functionality of whey protein emulsion gels; Effects of double cross-linking with transglutaminase and calcium ions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 102: 1055-1069.
- [13] Garnjanagoonchorn W, Changpuak A. Preparation and partial characterization of eggshell calcium chloride [J]. *International Journal of Food Properties*, 2007, 10(3): 497-503.
- [14] Wu X, Liu Y, Liu A, *et al.* Improved thermal-stability and mechanical properties of type I collagen by crosslinking with casein, keratin and soy protein isolate using transglutaminase [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 98: 292-301.
- [15] Liimatainen H, Sirvio J, Sundman O, *et al.* Use of nanoparticulate and soluble anionic celluloses in coagulation-flocculation treatment of kaolin suspension [J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2159-2166.
- [16] Ying W, Donghai W, Xiuzhi Susan S. Effect of esterification on soy protein adhesive performance [J]. 2005, 349(3): 713-719.
- [17] Chua S C, Show P L, Chong F K, *et al.* Lentil waste as novel natural coagulant for agricultural wastewater treatment [J]. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2020, 82(9): 1833-1847.
- [18] Liu X, Seki H, Maruyama H. Flocculation of kaolin and kanto loam by methylated soy protein [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 93(3): 1-7.
- [19] Liu Y, Zheng H, An Y, *et al.* Ultrasound-assisted synthesis of the  $\beta$ -cyclodextrin based cationic polymeric flocculants and evaluation of flocculation performance; Role of  $\beta$ -cyclodextrin [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 228: 11573-11575.
- [20] Nasim T, Pal A, Bandyopadhyay A. Flocculation of aqueous kaolin suspension using a biodegradable flocculant system of poly (vinyl alcohol)-Acacia nilotica gum blends [J]. *Applied Clay Science*, 2018, 152: 83-92. ■
- (上接第 149 页)
- [8] 尤奇中. 碳负载纳米铁强化微电解技术处理印染废水研究 [D]. 新乡: 河南师范大学, 2013.
- [9] Castro C S, Guerreiro M C, Oliveira L C A, *et al.* Iron oxide dispersed over activated carbon; Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 367: 53-58.
- [10] Fu F, Cheng Z, Dionysiou D D, *et al.* Fe/Al bimetallic particles for the fast and highly efficient removal of Cr(VI) over a wide pH range; Performance and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 298: 261-269.
- [11] Gao C, Yu W, Zhu Y, *et al.* Preparation of porous silicate supported micro-nano zero-valent iron from copper slag and used as persulfate activator for removing organic contaminants, *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142131.
- [12] Ji Z Y, Zhao M Y, Zhao Y Y, *et al.* Lithium extraction process on spinel-type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and characterization based on the hydrolysis of sodium persulfate [J]. *Solid State Ionics*, 2017, 301: 116-124.
- [13] Li R, Kong J, Liu H, *et al.* Removal of indomethacin using UV-Vis/peroxydisulfate; Kinetics, toxicity, and transformation pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 809-817.
- [14] 杨永红, 秦坤, 硫酸盐的环境危害及含硫酸盐废水处理技术 [J]. *当代化工*, 2015, 44: 2018-2020.
- [15] Ike I A, Linden K G, Orbell J D, *et al.* Critical review of the science and sustainability of persulfate advanced oxidation processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 651-669.
- [16] Zhang W, Li X, Yang Q, *et al.* Pretreatment of landfill leachate in near-neutral pH condition by persulfate activated Fe-C micro-electrolysis system [J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 749-756.
- [17] Kong F, Zhang Y, Wang H, *et al.* Removal of Cr(VI) from wastewater by artificial zeolite spheres loaded with nano Fe-Al bimetallic oxide in constructed wetland [J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127224.
- [18] Cai M, Zhang Y, Dong C, *et al.* Dionysiou, Z. Wei, Manganese doped iron-carbon composite for synergistic persulfate activation; Reactivity, stability, and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124228. ■