

# 纤维素-丝胶全降解绿色絮凝材料制备及其混凝性能评价

王卫杰,张 勇,金 旭,田洋名,崔科丛,姚菊明

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

**摘 要:**通过戊二醛化学改性交联竹浆纤维素和丝胶蛋白,并通过改变反应温度、pH、时间、戊二醛的用量比和丝胶的用量比来控制反应条件,制备出纤维素-丝胶全降解绿色絮凝材料(Bamboo pulp cellulose-g-silk sericin, BPC-g-SS)。采用傅立叶红外吸收光谱(FT-IR)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和 Zeta 电位分析仪对最优 BPC-g-SS 产品进行表征分析,并进一步用 BPC-g-SS 对高岭土模拟废水进行了混凝研究。结果表明:在反应温度 37 ℃、反应 pH 值为 4.5、反应时间 8 h、戊二醛用量 0.4 g、丝胶用量 1.2 g 条件下得到最优产品;该 BPC-g-SS 的混凝效果随废水 pH 值、絮凝剂和助凝剂用量有较大变化;采用最优产品对高岭土模拟废水和实际工业印染废水进行混凝处理,  $\text{CaCl}_2$  用量 0.4 mg/mL、pH 值为 4,高岭土废水平均浊度去除率可达 98.4%,印染废水平均浊度去除率达到 95.3%,印染废水 COD 去除率达到 97.0%。在土壤提取液中 90 d 后, BPC-g-SS 的降解率达到 92.8%。

**关键词:**纤维素;丝胶;全降解;绿色絮凝材料;混凝性能

**中图分类号:** X52

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2018) 03-0157-06

## 0 引 言

混凝沉淀是污水处理中十分重要的一个环节,絮凝剂的选择与使用直接关系着污水混凝效果。常规絮凝剂存在用量大、絮体松散、混凝效率低、混凝污泥不可生物降解,且对环境、土壤造成二次污染等问题<sup>[1-2]</sup>。随着高分子絮凝剂的研究发展和人们对更加环境友好和可持续化学技术的需求,绿色环保的天然高分子絮凝剂日益受到社会和学者们的关注<sup>[3-4]</sup>。

纤维素是地球上储量最为丰富的生物有机高分子材料,并且其表面富含活性羟基、便于化学改性,同时具有廉价、可再生、无毒和可生物降解等特点,具有广阔的应用前景<sup>[5-8]</sup>。丝胶蛋白是蚕丝工业的副产品<sup>[9-10]</sup>,作为一种生物相容性好、无毒、无污染、无刺激性、可生物降解的天然蛋白质,其富含氨基、羧基等活性基团,易于化学改性<sup>[11-14]</sup>。迄今为止未见利用戊二醛交联纤维素与丝胶蛋白制备全降解

絮凝材料的报道。如利用戊二醛的醛基分别与纤维素中高反应活性的羟基和丝胶蛋白中的氨基进行半缩醛和席夫碱反应,制备一种将丝胶蛋白接枝到纤维素大分子上并可完全生物降解的绿色絮凝材料,进而有效提高传统絮凝剂的混凝效果<sup>[11]</sup>。

本文以戊二醛为交联剂将丝胶蛋白和纤维素接枝共聚,制备一种新型纤维素基全降解绿色絮凝材料(Bamboo pulp cellulose-g-silk sericin, BPC-g-SS),以高岭土悬浊液和实际工业印染废水处理效果为评价指标,对 BPC-g-SS 产品进行混凝性能评价。与传统有机高分子絮凝剂聚丙烯酰胺的絮凝和降解性能相比较。

## 1 实 验

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 试 剂

毛竹浆板(分子量 12.6 万 Da)由贵州赤天化纸

收稿日期: 2017-10-10 网络出版日期: 2017-12-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(61571002, 51672251); 浙江省公益技术应用研究项目(2017C31034, 2015C32098); 浙江省公益技术研究项目(GF18C160004)

作者简介: 王卫杰(1990-),男,河南开封人,硕士研究生,主要从事生物基材料应用于水处理方面的研究。

通信作者: 张 勇, E-mail: zhangyong@zstu.edu.cn

业股份有限公司提供,采用微型植物粉碎机打碎,经80~100目筛网过滤,得到粒径在150  $\mu\text{m}$ 左右的竹浆纤维备用;丝胶蛋白(分子量8000 Da)由湖州奥特丝生物化工有限公司提供;戊二醛、浓盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、无水氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )、聚丙烯酰胺(PAM)、高岭土(平均粒径11  $\mu\text{m}$ )、无水乙醇等购自杭州米克化工仪器有限公司。

### 1.1.2 仪器

FZ102 微型植物粉碎机(天津泰斯特仪器有限公司),iS50 傅立叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),S4800 场发射扫描电镜分析(日本 Hitachi 公司),Nano ZS90Zetasize 电位分析仪(美国 Malvern 公司),Turb 550 浊度仪(德国 WTW 公司),COD 测定仪(美国哈希公司),HJ-5 型多功能搅拌器(郑州长城科工贸有限公司)。

### 1.2 BPC-g-SS 合成

将1.0 g 竹浆纤维素用100 mL 的去离子水浸泡36 h 得到溶胀纤维素,称取1.2 g 丝胶蛋白粉末加入到上述溶液内得到纤维素-丝胶蛋白混合液,调节pH 值至4.5 后,将其加入单口烧瓶中,在37  $^{\circ}\text{C}$  恒温磁力搅拌水浴锅中搅拌10 min,加入0.4 g 戊二醛,反应8 h 得到交联产物,在截留分子量8000~12000 透析袋中透析5 天至中性,冷冻干燥得到BPC-g-SS 产品。

### 1.3 混凝工艺优化

将0.5 g 高岭土加入到1 L 去离子水中,剧烈搅拌10 min,配制成500 mg/L 高岭土悬浊液。围绕影响BPC-g-SS 絮凝材料混凝高岭土悬浊液的主要因素,设计4 因素3 水平正交实验(如表1 所示),混凝处理上述高岭土悬浊液,以静置30 min 上清液浊度作为衡量指标,确定BPC-g-SS 产品的最佳混凝工艺条件。

表1  $L_9(3^4)$  正交实验因素水平表

因 子	水 平		
	1	2	3
$\text{CaCl}_2$ 用量(A)/(mg $\cdot$ mL $^{-1}$ )	0.2	0.4	0.6
BPC-g-SS 用量(B)/(mg $\cdot$ mL $^{-1}$ )	0.1	0.2	0.3
搅拌时间(C)/min	3	6	9
混凝 pH(D)	4	7	10

混凝实验过程中,调节高岭土悬浊液 pH 至所需条件,在磁力搅拌300 r/min 下向高岭土悬浊液中加入一定量  $\text{CaCl}_2$  助凝剂,搅拌3 min,降低转速至100 r/min 并向悬浊液加入BPC-g-SS,搅拌表1 相对应的时间,静置30 min,取上清液测定浊度<sup>[15]</sup>,按公式(1)计算浊度去除率  $R_T$ :

$$R_T/\% = \frac{T_o - T_f}{T_o} \times 100 \quad (1)$$

其中: $T_o$  为废水初始浊度, $T_f$  是经混凝处理的上清液浊度。

### 1.4 BPC-g-SS 产品在土壤提取液中的降解率的测定

在200 mL 的去离子水中加入100 g 新鲜土壤,并在搅拌器上强力搅拌20 min 后,6000 r/min 下离心15 min,过滤除去土壤中的细小颗粒及杂质,将得到的滤液用去离子水稀释到200 mL 待生物降解实验用<sup>[16]</sup>。将BPC-g-SS 絮凝剂和PAM 放入80  $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中烘干至恒重,烘干的产物用粉碎机粉碎后待后续实验使用。

分别称取0.2 g 的BPC-g-SS 和PAM 粉末加入到上述200 mL 的土壤提取液中,放入37  $^{\circ}\text{C}$  恒温培养箱中培养。分别降解5、10、20、30、40、50、60、75、90 d 后取出样品,并用100 mL 的无水乙醇浸泡以除去产物表面的杂物,然后烘干称量质量。通过测定其质量的变化来测定其降解率<sup>[17]</sup>,按公式(2) 计算降解率  $R_D$ :

$$R_D/\% = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

其中: $R_D$  是样品的降解率, $W_i$  是第*i* 天的样品残余质量, $W_0$  是原始样品的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BPC-g-SS 合成及表征

BPC-g-SS 的合成反应路径<sup>[11]</sup> 如图1 所示,交联剂戊二醛的醛基分别与竹浆纤维素的羟基和丝胶蛋白的氨基发生半缩醛和席夫碱反应,生成BPC-g-SS 产品。

图2 为BPC-g-SS 的FTIR 谱图,其中BPC-g-SS 在1640  $\text{cm}^{-1}$  处峰强明显增大,由于共聚物中的席夫碱基团( $\text{C}=\text{N}$ )和半缩醛( $\text{C}=\text{O}$ )的伸缩振动<sup>[11]</sup>,因此戊二醛成功把纤维素和丝胶交联在一起。

图3 为竹浆纤维素接枝丝胶前后的场发射扫描电镜对比图,从图3(a) 可以看出,原始的竹浆纤维素表面粗糙而又干瘪。在图3(b) 中,BPC-g-SS 表面变得蓬松,其原因可能是由于丝胶蛋白的接枝使原有纤维素的晶区遭到破坏导致。

图4 为不同pH 值对竹浆纤维素、丝胶蛋白和BPC-g-SS Zeta 电位的影响,结果表明pH 值在3~11 范围内BPC-g-SS 的电位都呈现负值,并且处于竹浆纤维素和丝胶蛋白之间,进一步说明丝胶蛋白的成功交联。

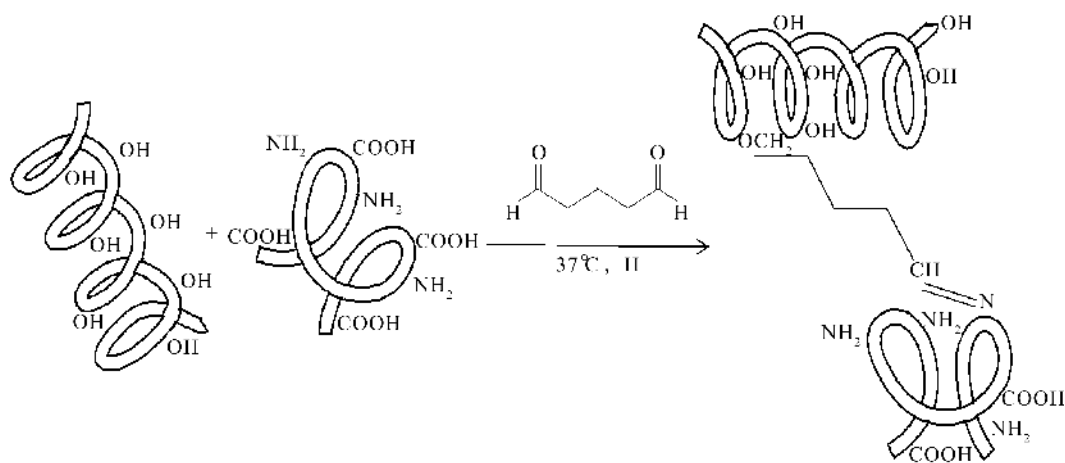


图1 BPC-g-SS合成路线示意图

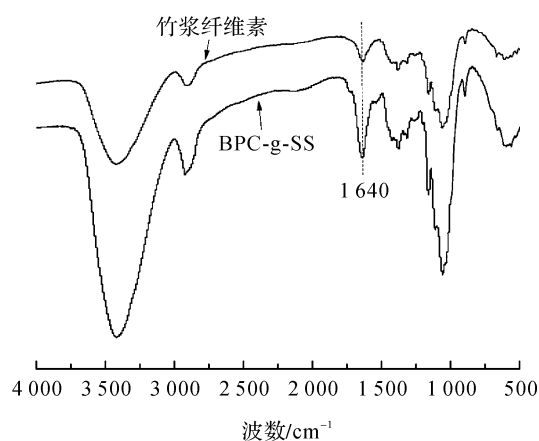


图2 竹浆纤维素和BPC-g-SS的红外光谱图

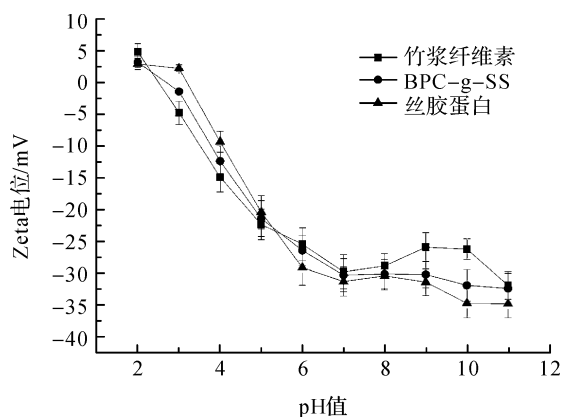
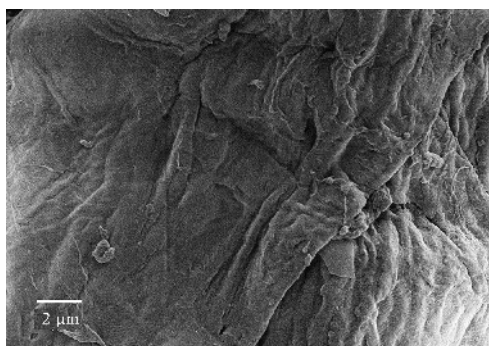
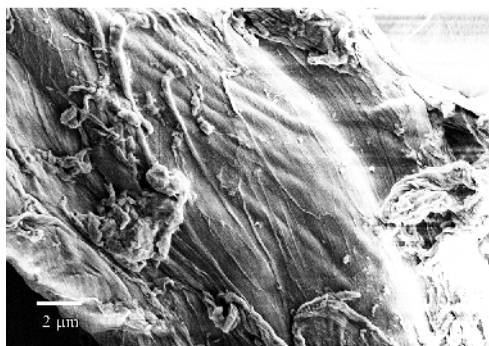


图4 不同pH值对竹浆纤维素、丝胶蛋白和BPC-g-SS Zeta电位的影响



(a) 原始竹浆纤维素(5 000×)



(b) BPC-g-SS(5000×)

图3 竹浆纤维素和BPC-g-SS的场发射扫描电镜照片

## 2.2 BPC-g-SS 混凝性能评价

图5是高岭土上清液的浊度随氯化钙用量的变化图,研究 $\text{CaCl}_2$ 用量对高岭土悬浊液助凝效果的影响。结果表明:原始的高岭土悬浊液与添加了 $0.4 \text{ mg/mL}$   $\text{CaCl}_2$ 的高岭土悬浊液相比,上清液浊度由 $489 \text{ NTU}$ 降低至 $117 \text{ NTU}$ ,说明 $\text{CaCl}_2$ 对高岭土悬浊液具有较为明显的助凝效果;同时考虑实际运行成本,在后续混凝性能优化正交实验中,选取 $\text{CaCl}_2$ 用量 $0.2$ 、 $0.4$ 、 $0.6 \text{ mg/mL}$ 进行探讨。

以 $500 \text{ mg/L}$ 高岭土悬浊液为处理对象,采用4因素3水平正交实验优化BPC-g-SS的最佳混凝工艺,实验结果和极差分析分别如表2和表3所示。结果表明,混凝条件对BPC-g-SS产品混凝效果的影响主次顺序为: $D > C > B > A$ ,即影响从大到小依次为絮凝pH值、搅拌时间、BPC-g-SS用量、 $\text{CaCl}_2$ 用量。因此,确定BPC-g-SS的最佳混凝工艺为 $A_2 B_3 C_3 D_1$ ,即助凝剂 $\text{CaCl}_2$ 用量 $0.4 \text{ mg/mL}$ 、BPC-g-SS用量 $0.3 \text{ mg/mL}$ 、搅拌时间 $9 \text{ min}$ 、pH值为4。

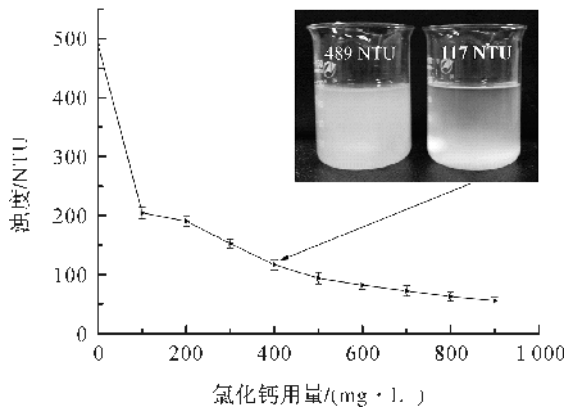


图5 高岭土上清液浊度随CaCl<sub>2</sub>添加量的变化曲线

表2 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交实验设计及实验结果

序号	A/(mg·mL <sup>-1</sup> )	B/(mg·mL <sup>-1</sup> )	C/min	D	T/NTU
1	0.2	0.1	3	4	22.7
2	0.2	0.2	6	7	144.0
3	0.2	0.3	9	10	58.6
4	0.4	0.1	6	10	77.0
5	0.4	0.2	9	4	9.4
6	0.4	0.3	3	7	90.0
7	0.6	0.1	9	7	74.0
8	0.6	0.2	3	10	84.0
9	0.6	0.3	6	4	22.8

注:T为浊度。

表3 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交实验结果极差分析

因子	A	B	C	D
K <sub>1</sub>	75.100	57.900	65.567	18.300
K <sub>2</sub>	58.800	79.133	81.267	102.667
K <sub>3</sub>	60.267	57.133	47.333	73.200
R	16.300	22.000	33.934	84.367
影响因素主次顺序	D>C>B>A			
优化组合	A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub> D <sub>1</sub>			

注:K为均值;R为极差。

为验证BPC-g-SS最佳混凝工艺的实际处理效果,选用3组高岭土悬浊液进行最佳工艺混凝实验,测得其处理后的上清液浊度分别为7.2 NTU、8.1 NTU和7.6 NTU,平均浊度去除率达到98.4%。图6为高岭土悬浊液处理前后效果直观图,如图6(b)所示,经BPC-g-SS混凝处理后,高岭土悬浊液上清液清澈透明,混凝沉淀效果明显。

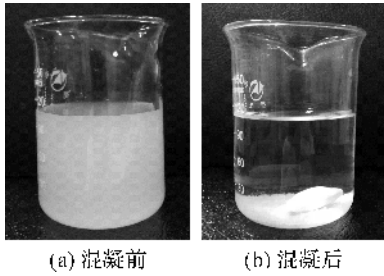


图6 高岭土混凝处理效果直观图

为进一步验证BPC-g-SS处理实际工业废水性能,采用BPC-g-SS在上述最优工艺下混凝处理实际印染废水,同时采用商业聚丙烯酰胺(PAM)进行混凝性能对比,实验结果如图7所示。结果表明,经商业PAM和BPC-g-SS混凝处理的印染废水视觉上较为接近,均具有优异的絮凝沉淀效果,上清液澄清透明,絮凝污泥呈现出较大的絮体颗粒且与上清液明显分离。

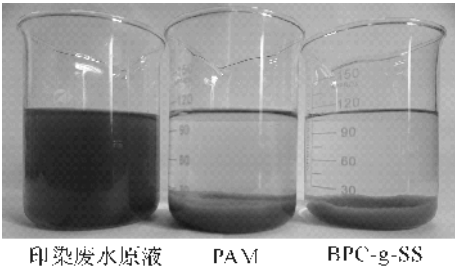


图7 印染废水经商业PAM和BPC-g-SS处理前后的效果对比照片

如图8所示,从浊度测定结果看,印染废水原液浊度84.6 NTU,经BPC-g-SS混凝处理的印染废水上清液浊度分别为3.4、4.8 NTU和3.8 NTU,平均浊度为4.0 NTU,对应浊度去除率分别为96.0%、94.3%和95.5%,平均浊度去除率95.3%。商业PAM混凝处理印染废水后上清液浊度为8.5 NTU,浊度去除率90.0%。印染废水原始COD为3260 mg/L,经BPC-g-SS混凝处理后COD降为98 mg/L,COD去除率达到97.0%,经商业PAM混凝处理后COD降为109 mg/L。表明该BPC-g-SS产品对印染废水具有良好的混凝沉淀性能,优于传统商业PAM产品。

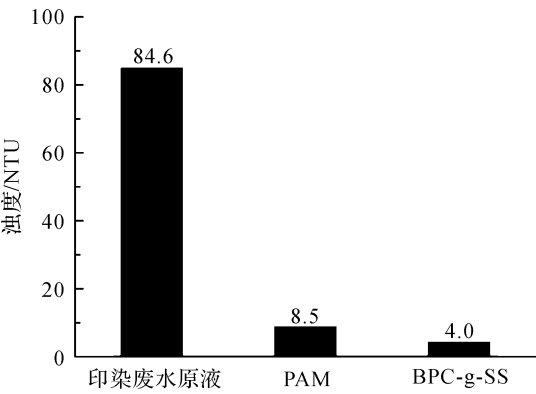


图8 实际印染废水经BPC-g-SS混凝处理前后的浊度变化情况

图9是BPC-g-SS絮凝剂与聚丙烯酰胺(PAM)在相同温度(37℃)、相同环境(土壤提取液)中降解90 d的降解对比,该土壤提取液的pH值为7.72。



从图中可以看出 BPC-g-SS 絮凝剂在 5 d 内便可以降解自身重量的 42.5% 以上,起始时样品中可利用的有机氮源-丝胶蛋白含量较多,微生物活性较高,数量较多,生长较快,且样品中可能还含有未接枝的均聚物,这些残留物易溶于水,因而初始降解速度较快,随后变慢。在 30 天内降解自身重量的 75.4% 左右,之后降解速率逐渐趋于平缓,90 d 内的降解速率可达 92.8%,几乎完全降解。将样品 PAM 的降解率曲线与 BPC-g-SS 的曲线作对比,可以看出 BPC-g-SS 的降解率远高于 PAM 的降解率,表明所制得的 BPC-g-SS 絮凝剂与传统有机高分子絮凝剂相比具有更好的降解性能,90 d 内接近完全降解。

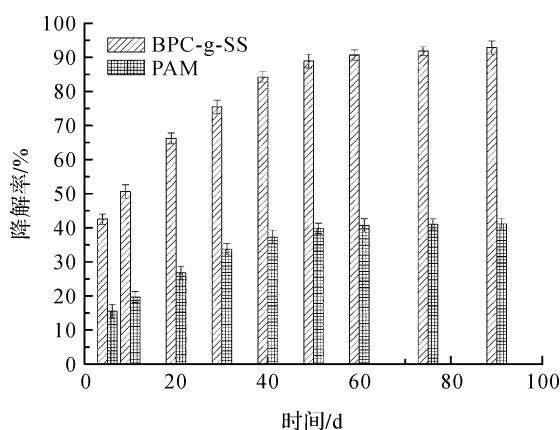


图9 降解率随时间的变化情况

### 3 结论

通过戊二醛交联竹浆纤维素与丝胶蛋白成功制备 BPC-g-SS 全降解绿色絮凝材料,并采用红外光谱、场发射扫描电镜和 Zeta 电位分析仪对 BPC-g-SS 产品进行表征分析,主要结论如下:

a) 戊二醛与竹浆纤维素和丝胶蛋白分别发生半缩醛反应和席夫碱反应,实现二者结构交联。

b) 以混凝处理后的高岭土上清液浊度为衡量指标,优化获得 BPC-g-SS 的最佳混凝工艺并将其应用于实际印染废水的混凝处理。

c) 以 500 mg/L 高岭土悬浊液为模拟废水时,其平均浊度去除率可达 98.4%;将该 BPC-g-SS 应用于混凝沉淀实际印染废水,其平均浊度去除率达到 95.3%,COD 去除率达到 97.0%,混凝效果优于传统的商业 PAM 产品。说明本研究优化合成的 BPC-g-SS 产品对印染工业废水混凝效果显著,结合其环境友好性,有望将其推广应用于其它工业废水的混凝沉淀过程。

d) 在 37 °C 下将 BPC-g-SS 产品置于土壤提取

液 30 d 可降解自身重量的 75.4%,90 d 降解率可达 92.8%,且 BPC-g-SS 的降解率远高于 PAM,表明所制得的 BPC-g-SS 絮凝剂与传统有机高分子絮凝剂相比具有更好降解性能。

### 参考文献:

- [1] Ho Y C, Norli I, Alkarkhi A F M, et al. Characterization of biopolymeric flocculant(pectin) and organic synthetic flocculant(PAM): A comparative study on treatment and optimization in kaolin suspension[J]. *Bioresource Technology*,2010,101(4):1166-1174.
- [2] Liimatainen H, Sirviö J, Haapala A, et al. Characterization of highly accessible cellulose microfibrils generated by wet stirred media milling[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011,83(4):2005-2010.
- [3] Nakason C, Wohmang T, Kaesaman A, et al. Preparation of cassava starch-graft-polyacrylamide superabsorbents and associated composites by reactive blending [J]. *Carbohydrate Polymers*,2010,81(2):348-357.
- [4] 胡智锋,彭振华,徐灏龙. 新型有机高分子絮凝剂的合成及在造纸废水处理中的应用[J]. *中国造纸*,2009,30(8):42-44.
- [5] Klemm D, Philipp B, Heinze U, et al. Comprehensive cellulose chemistry. volume 1: Fundamentals and analytical methods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999,121(37):8677.
- [6] Schurz J. A bright future for cellulose[J]. *Progress in Polymer Science*,1999,24(4):481-483.
- [7] Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(22):3358-3393.
- [8] Klemm D, Kramer F, Moritz S, et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*,2011,50(24):5438-5466.
- [9] Kundu S C, Dash B C, Dash R, et al. Natural protective glue protein, sericin bioengineered by silkworms: potential for biomedical and biotechnological applications [J]. *Progress in Polymer Science*,2008,33(10):998-1012.
- [10] Lamboni L, Gauthier M, Yang G, et al. Silk sericin: a versatile material for tissue engineering and drug delivery [J]. *Biotechnology Advances*,2015,33(8):1855-1867.
- [11] Lamboni L, Li Y, Liu J, et al. Silk sericin-functionalized bacterial cellulose as a potential wound-healing biomaterial [J]. *Biomacromolecules*,2016,17(9):3076-3084.
- [12] Terada S, Sasaki M, Yanagihara K, et al. Preparation of silk protein sericin as mitogenic factor for better mammalian cell culture[J]. *Journal of Bioscience and*

- Bioengineering, 2005, 100(6): 667-671.
- [13] Xie H, Yang W, Chen J, et al. A silk sericin/silicone nerve guidance conduit promotes regeneration of a transected sciatic nerve [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2015, 4(15): 2195-2205.
- [14] Martínez-mora C, Mrowiec A, GARCÍA-VIZCAÍNO E M, et al. Fibroin and sericin from Bombyx mori silk stimulate cell migration through upregulation and phosphorylation of c-Jun[J]. *Plos One*, 2012, 7(7): e42271.
- [15] 南军, 贺维鹏, 宋娟娟. 水处理变速絮凝工艺优化设计探讨[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(12): 196-198.
- [16] Phang Y N, Chee S Y, Lee C O, et al. Thermal and microbial degradation of alginate-based superabsorbent polymer[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2011, 96(9): 1653-1661.
- [17] Tao S, Liu J, Jiu K, et al. Preparation and characterization of triple polymer-coated controlled-release urea with water-retention property and enhanced durability[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 120(4): 2103-2111.

## Preparation of Bamboo pulp cellulose-g-silk sericin and evaluation of its coagulation

WANG Weijie, ZHANG Yong, JIN Xu, TIAN Yangming, CUI Kecong, YAO Juning

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Bamboo pulp cellulose-g-silk sericin (BPC-g-SS) was synthesized by the glutaraldehyde chemical modification and cross-linking of cellulose and silk sericin and controlling reactions conditions including reaction temperature, pH, time, the dosages of glutaraldehyde and silk sericin. The resultant BPC-g-SS product was characterized by Fourier infrared absorption spectrum (FTIR), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and zeta potential analyzer, respectively. Its flocculation performance to kaolin suspension was further investigated. The results show that the optimal synthetic process of the BPC-g-SS is that: reaction temperature 37 °C, reaction pH 4.5, reaction time 8 h, the dosage of glutaraldehyde 0.4 g and silk sericin 1.2 g. The coagulation effect of BPC-g-SS changes a lot with the change in pH value and dosage of flocculating agent and coagulant aid. The optimal product was used for coagulation treatment of kaolin model wastewater and actual industrial printing and dyeing wastewater. When the dosage of  $\text{CaCl}_2$  was 0.4 mg/mL and pH value was 4, the average turbidity removal rate of kaolin wastewater reached 98.4%; the average turbidity removal rate of the industrial dyeing wastewater reached 95.3%; the COD removal rate of the industrial dyeing wastewater also reached 97.0%. After 90 days in the soil extract, the degradation rate of BPC-g-SS reached 92.8%.

**Key words:** cellulose; sericin; full degradation; green flocculation material; coagulation performance

(责任编辑: 廖乾生)