



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20180079

剩余污泥提取蛋白的改性及其对瓦楞原纸的增强效果

李祥祥, 孟祥美, 万月亮, 刘廷志, 李文志
(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

摘要: 剩余污泥提取蛋白作为一种可再生资源, 对其进行资源化利用不仅可获得蛋白质, 还可提高废弃物附加值, 促进污泥减量化. 本文对剩余污泥提取蛋白进行改性处理, 并应用于瓦楞原纸增强, 研究优化其改性工艺, 并对应用效果进行初步探究. 结果表明: 以 2 mol/L NaOH 在 60 °C 条件下对提取蛋白处理 2 h, 然后按照氯乙酸与蛋白质量比为 0.8 : 1 的比例加入氯乙酸, 60 °C 下改性 2 h, 可获得取代度为 0.20 的改性蛋白, 此时氯乙酸反应效率为 37.45%. 红外检测表明提取蛋白发生了羧甲基化反应. 研究还发现, 羧甲基化改性后污泥提取蛋白电荷密度呈下降趋势, 蛋白颗粒粒径则有显著增大. 将改性污泥蛋白用于瓦楞原纸增强, 在用量为绝干浆料质量的 0.40% 时, 纸张的耐破指数、环压指数、撕裂指数、弯曲挺度及抗张指数分别达到 1.62 kPa·m²/g、9.52 N·m/g、1.56 mN·m²/g、798 mN·m、27.2 N·m/g, 较空白样分别提高了 36.13%、26.93%、31.10%、11.14%、20.89%, 增强效果显著.

关键词: 剩余污泥提取蛋白; 羧甲基化; 瓦楞原纸; 增强剂

中图分类号: TS727 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2019)04-0035-07

Modification of Protein Recovered from Excess Sludge and its Enhancement Effect on Fluting Medium

LI Xiangxiang, MENG Xiangmei, WAN Yueliang, LIU Tingzhi, LI Wenzhi
(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking Science and Technology,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Protein recovered from excess sludge can not only be a constant renewable protein resource, but also increase the added value of waste and promote the reduction of sludge. In this research, the protein recovered from excess sludge was modified and applied to strengthen the fluting medium. The modification process was researched into and then optimized, and the application effect was preliminarily studied. When the reaction was carried out in 2 mol/L NaOH solution for 2 h at 60 °C, chloroacetic acid was added with the mass ratio of chloroacetic acid to protein was 0.8 : 1, and then reacted 2 h at 60 °C. The substituted and reaction ratio were 0.20 and 37.45%, respectively. FTIR analysis confirmed that the protein had been carboxyl methylated, the charge density decreased, and the size of protein particles significantly increased after carboxyl methylation. When the dosage of the extracted and modified protein in anhydrous fluting medium was 0.40%, the paper burst index, ring crush index, tear index, bending stiffness and tensile index were 1.62 kPa·m²/g, 9.52 N·m/g, 1.56 mN·m²/g, 798 mN·m, and 27.2 N·m/g, increasing 36.13%, 26.93%, 31.10%, 11.14% and 20.89% respectively, compared with the blank samples. The effect of enhancement is obvious.

Key words: protein recovery from excess sludge; carboxymethylation; fluting medium; paper strength agent

近 10 年来, 城镇生活污水排放量以 5% ~ 6% 的
年增长率不断增加, 2017 年已接近 600 亿 t. 作为生
活废水处理的主体工艺——生物处理在处理过程中

会产生大量剩余污泥. 每年我国约产生 1 000 多万 t
的绝干污泥. 剩余污泥含水量高、易腐败, 对其进行
妥善处理面临着很大挑战. 而剩余污泥主要由微生物

收稿日期: 2018-03-20; 修回日期: 2018-06-12

基金项目: 天津市制浆造纸重点实验室基金资助项目(201606); 天津市大学生创新创业训练计划项目(201710057136)

作者简介: 李祥祥(1992—), 男, 安徽淮南人, 硕士研究生; 通信作者: 刘廷志, 研究员, liutz@tust.edu.cn

物菌体构成,其细胞质主要成分为蛋白质^[1],因此剩余污泥中蛋白质含量非常高,在40%以上.对剩余污泥中蛋白质进行提取,实现蛋白的资源化利用和污泥减量化处理,是剩余污泥处理切实可行的方法之一.剩余污泥蛋白提取技术目前已经十分成熟^[2-3],如苏瑞景^[4]利用碱性蛋白酶水解剩余污泥提取污泥蛋白,提取率可达到52.5%.天津市裕川有限公司已实现日产30t的蛋白提取液的工业化生产^[5].这些提取工艺均有效实现了污泥的减量化目标,但在蛋白资源化、高值化利用方面还需要进一步拓展研究.目前,剩余污泥提取蛋白主要用于泡沫灭火剂、植物营养液、微蛋白有机肥等方面^[6-7],总体规模受限,且对于剩余蛋白的利用多以低值消耗型利用为主,经济效益不显著,蛋白质天然高分子聚合物的优势并没有得到充分发挥.开发污泥蛋白资源在工业方面的利用才是实现稳定高值化利用的根本出路.

目前我国纸和纸板年产量已经超过了1亿t,占全球产量的1/4,但由于受我国用于造纸的林业资源限制,造纸原料中约70%为再生纤维.再生纤维的多次回用导致纸张强度下降等问题,需要大量增强剂来弥补原料角质化带来的强度不足问题^[8].目前主流的增强剂为改性淀粉和石化合成助剂.淀粉类增强剂用量过大,在回用过程中会大大增加水处理污染负荷,因为在废纸回用过程中,淀粉类物质会进入水系统,增加有机污染负荷;另外,石化类产品成本高,并存在增加纸张回用过程难度的风险;因此,二者均对造纸工业循环经济发展存在潜在障碍.蛋白质作为一种天然高分子物质,具有良好的可再生性及可降解性能,是造纸绿色化学品开发的新型资源,具有广泛的应用前景.近年来,一些科研人员开展了以植物蛋白等为原料开发造纸化学品的研究.袁明昆等^[9]采用2,3-环氧丙基三甲基氯化铵与大豆提取蛋白反应,合成的阳离子大豆分离蛋白具有可生物降解性,可与浆料中的纤维和填料发生电中和和架桥作用,纸张的抗张指数、耐破指数比空白纸样分别提高17.7%和14.7%.陈夫山等^[10]采用环氧氯丙烷对大豆提取蛋白进行阳离子化改性,改性后蛋白用于包装纸增强,效果显著.

本文以剩余污泥提取蛋白为原料,探讨剩余污泥提取蛋白羧甲基化改性的工艺条件,并对羧甲基化剩余污泥提取蛋白在瓦楞纸生产中的增强效果进行了研究.剩余污泥提取蛋白可再生,且其生产不占用宝贵的土地资源,将其用于绿色造纸化学品开发,不仅对剩余污泥资源化、减量化有促进作用,而且对造纸

工业走循环经济发展道路也有很好的推动作用.

1 材料与方 法

1.1 实验原料

污泥蛋白,取自天津滨海某生物技术公司,为城镇污水处理厂生物处理污泥经碱法提取制备的蛋白液,固含量为40%,蛋白含量32%,经60℃低温真空干燥成提取蛋白粉,备用.

氯乙酸,分析纯,天津市大茂化学试剂厂.

国产废纸箱为电器包装废纸箱,手撕成2~3cm小片,使用前自来水浸泡24h.疏解、打浆、脱水后冰箱冷藏备用.

1.2 蛋白质羧甲基化反应及原理

本研究采用氯乙酸取代蛋白质分子链中酰胺基上的氢原子,改变蛋白分子带电及电离特性,氯乙酸与蛋白质分子氨基发生取代反应原理如图1所示.



图1 蛋白质分子与氯乙酸反应原理

Fig.1 Reaction mechanism of protein molecule and chloroacetic acid

称取5.00g剩余污泥提取蛋白粉于烧瓶中,加入10.00mL一定浓度的氢氧化钠溶液,于不同温度下水浴保温处理一定时间,进行碱预处理;预处理完成后加入一定量的氯乙酸搅拌均匀,在60℃下改性2h,每隔15min搅拌1min(60r/min).反应结束后,用体积比1:1的无水乙醇沉淀羧甲基化改性蛋白,并洗涤3次,105℃干燥备用.

1.3 羧甲基化反应取代度和反应效率测定

取0.50g羧甲基化改性污泥蛋白于10.00mL蒸馏水中,加入2滴酚酞指示剂,用1.00mol/L的氢氧化钠溶液滴定至微红色;加入甲基橙指示剂,用0.10mol/L的硫酸标准溶液滴定至由橙色变为红色为止,记录消耗硫酸溶液的体积.按照式(1)、式(2)计算羧甲基化取代度(DS)^[11-12].

$$\text{DS} = \frac{0.11B}{1 - 0.08B} \quad (1)$$

$$B = \frac{2c(V_2 - V_1)}{m} \quad (2)$$

式中: B 为每克羧甲基化改性蛋白所消耗的氢氧化钠的物质的量,mmol/g;0.11为蛋白中氨基酸单元的毫摩尔质量,g/mmol;0.08为蛋白中的酰胺基中氢原子

被取代后,一个氨基酸元的毫摩尔质量的净增值, g/mmol ; V_2 为滴定羧甲基化蛋白所需硫酸标准溶液的体积, mL ; V_1 为滴定污泥提取蛋白所需硫酸标准溶液的体积, mL ; c 为硫酸标准溶液浓度, mol/L ; m 为羧甲基化蛋白质量, g .

反应效率(RE)表示与蛋白发生反应的醚化试剂的量与实际加入量的百分数^[10].

$$\text{RE} = \text{DS} \times \frac{n_1}{n_2} \quad (3)$$

式中: DS 为取代度; n_1 为加入污泥提取蛋白的物质的量, mol ; n_2 为加入醚化剂的物质的量, mol .

1.4 羧甲基化改性蛋白表征

1.4.1 红外表征

制备的羧甲基化改性蛋白于 105°C 烘箱干燥,用傅里叶变换红外光谱测试,表征其取代反应前后的基团变化.

1.4.2 改性蛋白电荷密度测定

称取一定量的烘干的污泥蛋白和羧甲基化污泥蛋白,配制成质量分数为 0.01% 悬浊液,并用 $1\text{ mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠溶液或者盐酸溶液调节蛋白溶液 pH 为 10,用 PCD-04 型颗粒电荷分析仪测定蛋白的电荷密度(CD).

$$\text{CD} = \frac{c'V'}{1000m'} \quad (4)$$

式中: CD 为反应产物的电荷密度, mmol/mg ; c' 为阳离子聚电解质溶液的浓度, $0.1\text{ mmol}/\text{L}$; V' 为消耗的标准阳离子聚电解质的体积, mL ; m' 为用于滴定溶液中样品的质量, mg .

1.4.3 改性蛋白颗粒粒径分布测定

称取一定量的烘干的污泥蛋白和羧甲基化污泥蛋白配制成质量分数为 1.00% 的溶液,用 LS-13320 型激光粒径仪测量改性蛋白颗粒粒径分布.

1.5 改性蛋白对瓦楞原纸性能的影响

国产废纸箱碎解后,制成打浆度为 37°SR 的再生纸浆,分别添加绝干浆料质量的 0.20% 、 0.40% 、 0.80% 、 1.20% 的改性蛋白作为增强剂,抄成定量为 $120\text{ g}/\text{m}^2$ 的瓦楞原纸.瓦楞原纸经压榨、干燥后分别按照 GB/T 454—2002《纸耐破度的测定》、GB/T 455—2002《纸和纸板撕裂度的测定》、GB/T 2679.8—2016《纸和纸板环压强度的测定》、GB/T 22364—2008《纸和纸板弯曲挺度的测定》、GB/T 12914—2008《纸和纸板抗张强度的测定》测定手抄片的耐破指数、撕裂指数、环压指数、弯曲挺度和抗张指数.

2 结果与讨论

2.1 剩余污泥提取蛋白羧甲基化的工艺条件

碱预处理过程是决定羧甲基化反应成败的关键,因此研究以取代度和反应效率为指标,对预处理碱浓度、碱预处理温度、碱预处理时间及羧甲基化反应氯乙酸用量进行了优化.

2.1.1 预处理碱浓度

取 10.00 mL 不同浓度的氢氧化钠溶液,添加 5.00 g 剩余污泥提取蛋白, 60°C 下碱处理 2 h 后,加入 4.00 g 氯乙酸, 60°C 下搅拌反应 2 h ,研究碱预处理氢氧化钠浓度对羧甲基化取代度及反应效率的影响,结果如图 2 所示.

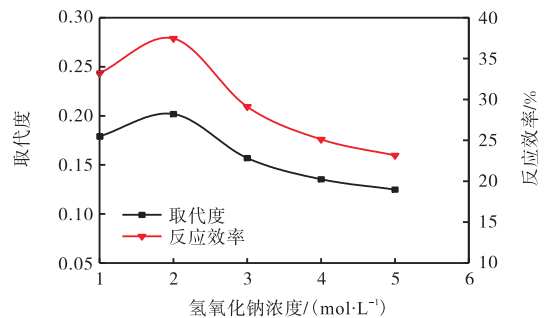


图 2 氢氧化钠浓度对羧甲基化取代度及反应效率的影响
Fig. 2 Effect of sodium hydroxide concentration on the substituting degree and reaction efficiency of carboxymethyl

由图 2 可知:随着碱处理氢氧化钠浓度的增大,羧甲基化取代度及反应效率均呈现先升高后降低的趋势,且羧甲基化取代度及反应效率变化趋势基本一致.在氢氧化钠浓度为 $2.00\text{ mol}/\text{L}$ 时,羧甲基化取代度及反应效率均达到最大值,分别为 0.20 和 37.5% .污泥提取蛋白在氢氧化钠的作用下,蛋白质分子在水溶液中发生润胀,同时蛋白分子中带有正负电荷的侧链基团因静电吸引形成的盐键和蛋白分子中疏水基团或疏水侧链因疏水作用形成的疏水键都被破坏,蛋白质多肽链自身的团聚状态变得松散,在水溶液中得到伸展,无序度增大^[13].促使蛋白分子上会暴露更多酰胺基,即会产生更多的活性部位,使氯乙酸中羧甲基化更容易取代酰胺基中氢原子,从而使剩余污泥蛋白更易发生羧甲基化.随着氢氧化钠浓度的增加,蛋白质多肽链中大量的肽键(酰胺基)断裂,氯乙酸可取代的位点减少,导致羧甲基化取代度和反应效率有所降低.所以随着氢氧化钠浓度增大,剩余污泥蛋白羧甲基化取代度呈现出先增大后减小

趋势; 而由羧甲基化反应效率的计算式(式(3))可以看出在剩余污泥蛋白和氯乙酸用量不变下, 羧甲基化反应效率与取代度呈正相关, 所以羧甲基化反应效率及取代度变化趋势基本一致. 因此, 最佳碱处理氢氧化钠浓度为 2.00 mol/L.

2.1.2 碱预处理时间

取 10.00 mL 的 2.00 mol/L 氢氧化钠溶液, 添加 5.00 g 剩余污泥提取蛋白, 60 °C 碱处理一定时间, 再加入 4.00 g 氯乙酸 60 °C 下搅拌反应 2 h, 研究碱预处理时间对污泥提取蛋白羧甲基化取代度及反应效率的影响, 结果如图 3 所示.

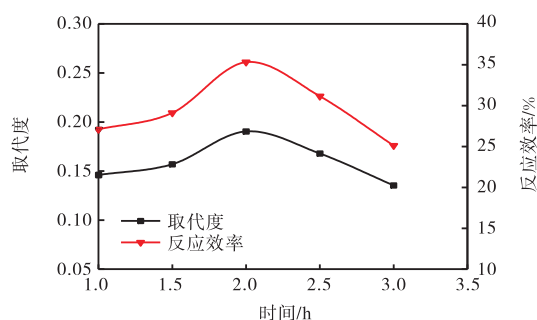


图 3 碱预处理时间对羧甲基化取代度及反应效率的影响
Fig. 3 Effect of alkali treatment time on the substituting degree and reaction efficiency of carboxymethyl

由图 3 可知: 随着碱预处理时间的延长, 羧甲基化取代度和反应效率均为先增大后减小趋势. 这是因为碱预处理时间过短, 氢氧化钠对蛋白分子中疏水键破坏程度不够, 蛋白质润胀的不充分, 蛋白分子自身团聚状态没有充分被打开, 酰胺基暴露不完全^[14], 反应位点少, 不利于羧甲基化反应的发生, 因此反应效率和取代度均较低; 随着碱预处理时间延长, 分子链充分伸展, 反应取代度逐渐增加. 但碱预处理时间过长, 蛋白质过度润胀, 蛋白分子链与水分子间结合力增大, 蛋白质持水性快速增加^[15], 大量的水分子会影响取代位点反应的进行快慢, 故取代反应效率反而降低. 已经暴露出来的酰胺基在氢氧化钠作用下发生副反应, 活性位点也会降低. 碱预处理时间在 2.0 h 时, 羧甲基化取代度及反应效率达到了最高, 因此选择 2 h 为最佳处理时间.

2.1.3 碱预处理温度

取 10.00 mL 的 2.00 mol/L 氢氧化钠溶液, 添加 5.00 g 剩余污泥提取蛋白, 在不同温度下碱预处理 2 h, 再加入 4.00 g 氯乙酸 60 °C 下搅拌反应 2 h, 研究碱预处理温度对污泥提取蛋白羧甲基化取代度及反应效率的影响, 结果如图 4 所示.

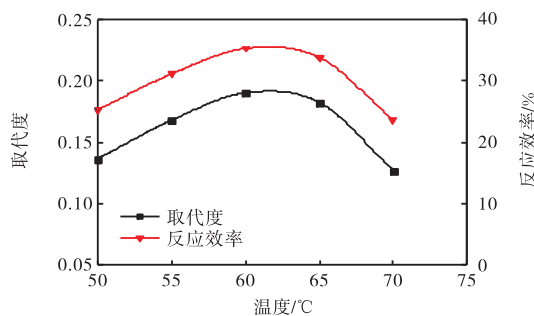


图 4 碱预处理温度对羧甲基化取代度及反应效率的影响
Fig. 4 Effect of alkali treatment temperature on the substituting degree and reaction efficiency of carboxymethyl

由图 4 可知: 随着碱预处理温度的升高, 蛋白羧甲基化反应取代度和反应效率呈先增大后减小的趋势. 合适的碱预处理温度可促使蛋白质空间构象中的氢键以及二硫键断裂^[16], 破坏蛋白质多肽链缠绕构型, 促进蛋白质在水溶液中的润胀^[17]. 碱预处理温度过低, 蛋白质自身的团聚状态中多肽链没有完全伸展开, 不利于羧甲基化反应的发生和进行; 若碱预处理温度过高, 会导致蛋白质多肽链发生降解, 同时高温会导致蛋白发生热集聚^[18], 导致伸展开的多肽链进一步团聚, 影响羧甲基化反应的进行. 在碱预处理温度为 60 °C, 蛋白羧甲基化反应取代度及反应效率达到了最高, 因此 60 °C 为最适宜碱预处理温度.

2.1.4 氯乙酸用量

取 10.00 mL 的 2.00 mol/L 氢氧化钠溶液, 添加 5.00 g 剩余污泥提取蛋白, 60 °C 下碱预处理 2 h 后, 加入不同质量的氯乙酸, 60 °C 下反应 2 h, 研究氯乙酸用量对污泥提取蛋白羧甲基化取代度及反应效率的影响, 结果如图 5 所示.

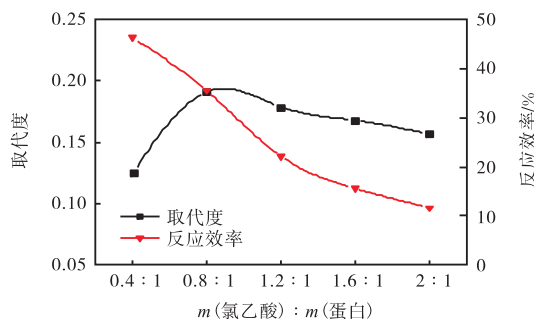


图 5 氯乙酸用量对羧甲基化取代度及反应效率的影响
Fig. 5 Effect of chloroacetic acid dosage on substituting degree and reaction efficiency of carboxymethyl

由图 5 可知: 提取蛋白羧甲基化取代度随着氯乙酸与蛋白质质量比的增加先增大随后缓慢减小, 在氯乙

酸与蛋白质量比为 0.8 : 1 时,其取代度到达最大值;而羧甲基化反应氯乙酸的反应效率则呈逐渐递减趋势. 碱处理后的蛋白暴露的酰胺基数目为定值,在氯乙酸用量较低时,随着氯乙酸用量的增加,氯乙酸能与蛋白暴露的酰胺基充分发生反应,羧甲基化取代度增加;氯乙酸用量增加一定程度后,蛋白暴露的酰胺基位点接近反应饱和,取代位点无法增加,取代度也就无法增加,而同时氯乙酸用量增加,消耗反应体系中的碱,降低了反应环境 pH,不利于活性位点的取代反应,因此继续增加氯乙酸用量,取代度反而略有下降. 故氯乙酸与蛋白质量比最佳值为 0.8 : 1.

综上所述,剩余污泥蛋白在氢氧化钠浓度为 2.00 mol/L, 60 °C 下碱化 2 h, 氯乙酸与蛋白质量比为 0.8 : 1 的条件下,羧甲基化反应测得的污泥提取蛋白取代度和反应效率最大值分别为 0.20 和 37.45%, 选定此条件为最优条件.

2.2 羧甲基化蛋白表征

2.2.1 羧甲基化改性蛋白红外表征

将羧甲基化改性后的污泥提取蛋白经乙醇沉淀、纯化、干燥处理后,进行红外光谱表征,并与剩余污泥提取蛋白原粉进行比较,结果如图 6 所示.

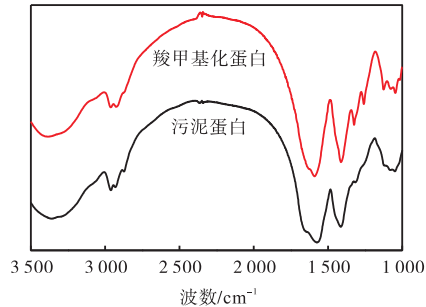


图 6 污泥蛋白及羧甲基化污泥蛋白的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrogram of sludge protein and carboxymethyl sludge protein

由图 6 可知:经羧甲基化改性后的剩余污泥提取蛋白,蛋白分子链基团结构发生了明显的改变,污泥蛋白 FTIR 谱图在 1592 cm^{-1} 处有一强峰,为 —C=O 的伸缩振动峰,改性后在 1572 cm^{-1} 处峰值变强,是由于羧甲基化基团中的 —C=O 产生的不对称伸缩振动吸收峰导致,1326 cm^{-1} 处为 —C=O 的对称伸缩振动吸收峰,而 1127 cm^{-1} 处出现叔醇伸缩振动吸收峰,并且 1260 cm^{-1} 处有 C—C(O)—O 伸缩振动吸收峰,说明剩余污泥蛋白发生了羧甲基化. 王帅等^[19]用氯乙酸接枝大豆蛋白时红外光谱也出现类似的结果. 可以证明:经过氯乙酸改性后羧甲基化成功取代到了污泥提取蛋白分子链中.

2.2.2 羧甲基化反应对蛋白电荷密度的影响

纤维本身因为羟基电离而带负电,羧甲基化蛋白的电荷密度及所带电性直接影响着其作为增强剂的使用效果. 分别取烘干的污泥蛋白和羧甲基化污泥蛋白配制质量分数为 0.01% 的溶液,测定剩余污泥蛋白羧甲基化前后的电荷密度,结果见表 1.

表 1 羧甲基化前后污泥蛋白的电荷密度

Tab. 1 Charge density of sludge protein before and after carboxymethylation

样品	电荷密度/(mmol·mg ⁻¹)	pH
污泥蛋白	-25.92	10.0
羧甲基化蛋白	-12.40	10.0

由表 1 可知:在蛋白溶液 pH 为 10 时,污泥蛋白电荷密度为 -25.92 mmol/mg, 而污泥蛋白羧甲基化后电荷密度下降到 -12.40 mmol/mg, 降低了 109.02%. 在碱性条件下氨基酸残基中依然存在带有正电荷的质子化的亚氨基,即亚氨基以离子 —NH_3^+ 的形式存在^[20], 溶液中 OH^- 被吸附到蛋白颗粒附近,导致蛋白质溶液呈现电负性. 而蛋白质被羧甲基化后,氨基酸残基中酰胺基上亚氨基的氢原子被羧基 (—COOH) 取代,总体电荷密度应该呈增大趋势,但蛋白质的电离与氨基酸不同,它有一定的空间结构,造成处于中间疏水的部分氨基酸是不电离的,且蛋白分子三级结构体积越大,中间疏水氨基酸不电离的数量越多^[21]. 羧甲基化后蛋白质颗粒粒径增大显著,导致大量氨基酸处于疏水保护状态无法电离,因此总体电荷密度下降显著,这应该是羧甲基化后蛋白质电荷密度下降的主要原因.

2.2.3 羧甲基化改性对蛋白颗粒粒径分布的影响

污泥蛋白在水中溶解度小^[22], 蛋白液是以水为连续相,蛋白质为分散相分散在水中形成的悬浊液. 蛋白的粒径大小及粒径的分布都会影响蛋白的溶解性、稳定性^[23], 从而影响羧甲基化蛋白改善细小纤维留着率. 故分别取烘干的污泥蛋白和羧甲基化污泥蛋白配制质量分数为 1.00% 的蛋白液,测定蛋白颗粒粒径分布变化情况,结果如图 7. 由图 7 可知:污泥蛋白粒径分布较为集中,羧甲基化蛋白粒径分布分散;剩余污泥蛋白经过羧甲基化后,水溶液中蛋白颗粒的平均粒径由 6.274 μm 增大到 9.566 μm , 增加了 52.47%. D_{97} 粒径(体积分数累积到 97% 时颗粒粒径)也由 27.39 μm 增大到 92.10 μm . 出现上述现象的原因可能是:羧甲基化蛋白中氨基酸残基上的酰胺基氢原子被取代,影响蛋白质分子间氢键的形成,使蛋白更加容易发生溶胀^[20];另外,通过羧甲基取代,蛋

白质原有疏水结构遭到破坏,水溶性增加,增加了颗粒间碰撞聚合的机会;还有,羧甲基化后的蛋白颗粒电荷密度的降低,也对蛋白分子浊液的稳定性有很大影响,静电斥力的减小导致蛋白颗粒更容易絮聚成团,从而导致蛋白颗粒平均粒径的增大.颗粒粒径的增大对于蛋白在应用过程中的留着有较大帮助.

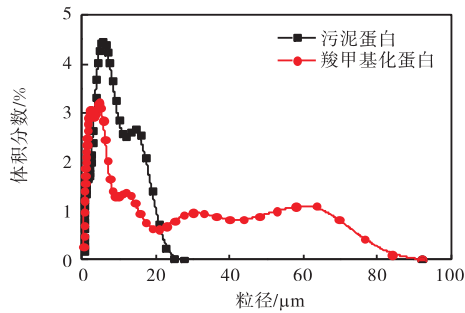


图7 羧甲基化前后污泥蛋白颗粒粒径分布

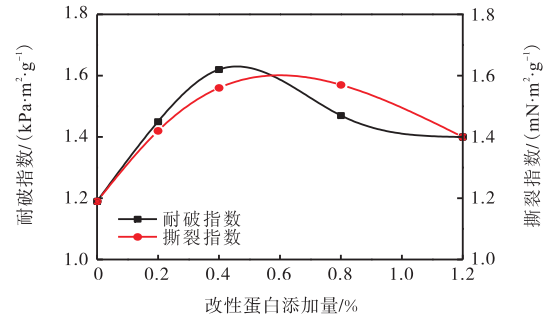
Fig.7 Particle size distribution of sludge protein before and after carboxymethylation

2.3 改性蛋白的应用效果

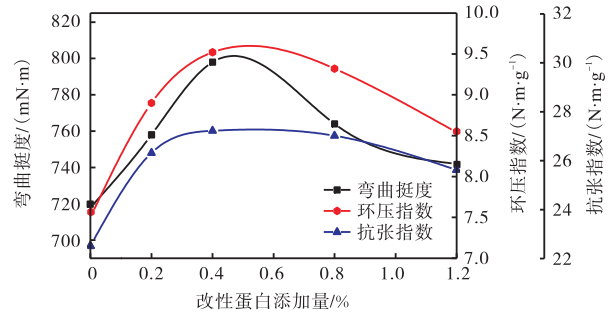
为验证羧甲基化改性后污泥提取蛋白在废纸生产瓦楞原纸中湿部增强的应用效果,考察改性污泥蛋白用量对各项强度指标的影响,结果如图8所示.由图8可知:随着羧甲基化剩余污泥蛋白用量的增大,纸张的耐破指数、撕裂指数、环压指数、弯曲挺度及抗张指数均呈现出先增大后减小的趋势.羧甲基化剩余污泥蛋白添加量为绝干浆料质量的0.40%时,纸张的耐破指数、环压指数、弯曲挺度及抗张指数均达到最大值,分别为 $1.62 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 、 $9.52 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$ 、 $798 \text{ mN}\cdot\text{m}$ 、 $27.2 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$.较空白样分别提高了36.13%、26.93%、11.14%、20.89%;纸张的撕裂指数为 $1.56 \text{ mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$,较空白样品提高了31.10%.羧甲基化污泥蛋白添加量为绝干浆料质量的0.8%,增加幅度小.蛋白上的羧基、羟基等基团能与纤维素分子形成氢键.污泥蛋白羧甲基化后,分子中羧基含量增加,蛋白密度下降,与负电性纤维静电斥力减小,更易与纤维形成氢键,从而增加纤维留着和改善纸张性能.当羧甲基化污泥蛋白添加量为绝干浆料质量的0.40%时,手抄片物理性能最好.

尹覃伟^[11]使用5.00%的羟甲基化及环氧氯丙烷改性的谷朊蛋白用于纸张增强,纸张抗张和耐破指数分别提高了35.00%和8.89%,与改性谷朊蛋白相比,污泥改性蛋白在用量上优势明显.王萌^[24]将1%的阳离子化葡甘聚糖用于纸张增强,其耐破指数、抗张指数和耐折度分别提高了13.20%、11.00%、

72.00%.与阳离子化淀粉相比,改性污泥蛋白在耐破和抗张方面增强显著,但阳离子淀粉在提高纸张耐折度方面效果显著,提高72%.



(a) 耐破指数与撕裂指数



(b) 环压指数、弯曲挺度及抗张指数

图8 改性蛋白添加量对瓦楞原纸性能的影响

Fig.8 Effect of the amount of modified protein on the properties of fluting medium

3 结论

(1) 剩余污泥提取蛋白的羧甲基化改性的工艺条件为:在氢氧化钠浓度为 2.00 mol/L , $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下碱化预处理2h,氯乙酸与蛋白质量比为 $0.8:1$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行反应.此时,污泥蛋白羧甲基化反应取代度和反应效率最高,分别为0.20和37.45%.

(2) 羧甲基化改性后,污泥提取蛋白颗粒粒径较改性前有大幅增大,增加52.47%;蛋白颗粒粒径有利于提高蛋白留着.蛋白颗粒电荷密度显著降低,降低109.02%;两性蛋白颗粒负电性降低更有利于与带有负电纤维的静电作用,从而提高蛋白留着和改善湿部的化学电荷特性.

(3) 羧甲基化污泥蛋白作为湿部增强剂,在用量为绝干浆料质量的0.40%时,纸张的耐破指数、环压指数、撕裂指数、弯曲挺度及抗张指数性能最佳,分别为 $1.62 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 、 $9.52 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$ 、 $1.56 \text{ mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 、 $798 \text{ mN}\cdot\text{m}$ 、 $27.2 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$,相较空白样分别提高了

36.13%、26.93%、31.10%、11.14%、20.89%, 增强效果明显。

参考文献:

- [1] Yan Y, Chen H, He Q, et al. Effect of ultrasonic time on waste activated sludge hydrolysis and volatile fatty acids accumulation under alkaline condition[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2011, 20(11): 2861–2868.
- [2] 郭巧云, 郭锦, 胡晓, 等. 活性污泥总蛋白提取方法的比较[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(6): 106–109.
- [3] García M, Urrea J L, Collado S, et al. Protein recovery from solubilized sludge by hydrothermal treatments[J]. *Waste Management*, 2017, 67: 278–287.
- [4] 苏瑞景. 剩余污泥酶法水解制备蛋白质、氨基酸及其机理研究[J]. 上海: 东华大学, 2013.
- [5] 薛咏海, 左健, 崔静, 等. 污泥水解处理及微生物蛋白资源化利用[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(24): 102–104.
- [6] 左健, 刘成林, 于洋. 微生物蛋白提取方式的污泥处理及资源化利用技术[C]//全国城镇污水处理厂污泥处理处置技术研讨会论文集. 天津: 中国环境保护产业协会水污染治理委员会, 2012: 58–64.
- [7] 唐霞, 肖先念, 李碧清, 等. 污泥蛋白提取资源化技术研究进展[J]. *广东化工*, 2013, 40(12): 97–98.
- [8] 任静. 二次纤维回用角质化损伤研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2014.
- [9] 袁明昆, 丁子栋, 周景辉, 等. 阳离子大豆分离蛋白的制备及其在造纸湿部的应用[J]. *中国造纸学报*, 2016(2): 18–23.
- [10] 陈夫山, 刘庆云. 阳离子大豆蛋白的制备及其在造纸中的应用[J]. *青岛科技大学学报: 自然科学版*, 2016, 37(6): 619–623.
- [11] 尹覃伟, 付时雨, 詹怀宇. 谷朊蛋白的改性及其作为纸张增强剂的性能[J]. *应用化学*, 2008, 25(1): 27–32.
- [12] 陈凌云, 杜予民, 肖玲, 等. 羧甲基壳聚糖的取代度及保湿性[J]. *应用化学*, 2001, 18(1): 8–11.
- [13] 吴志刚, 雷洪, 杜官本. 大豆蛋白的碱处理研究[J]. *林业科技开发*, 2012, 26(5): 75–78.
- [14] 邸明伟, 刘杰, 张彦华. 碱处理大豆蛋白胶粘剂的2级结构对胶接性能的影响[J]. *粘接*, 2010, 31(8): 42–45.
- [15] 邓芝串, 张晖, 张超, 等. 籽瓜种子蛋白质的持水及持油性研究[J]. *中国粮油学报*, 2015, 30(9): 49–54.
- [16] 夏珂. 热处理对苦荞蛋白结构及功能特性的影响[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2016.
- [17] Lagrain B, Brijs K, Veraverbeke W S, et al. The impact of heating and cooling on the physico-chemical properties of wheat gluten-water suspensions[J]. *Journal of Cereal Science*, 2005, 42(3): 327–333.
- [18] 袁德保, 李芬芳, 杨晓泉, 等. 大豆蛋白的热处理改性及热聚集行为研究进展[J]. *现代食品科技*, 2012, 28(12): 1829–1833.
- [19] 王帅, 崔金玲, 刘庆云. 大豆蛋白的羧甲基化改性工艺及其对纸张增强性能的影响[J]. *湖南造纸*, 2015(3): 19–23.
- [20] 王良安. 精氨酸改性壳聚糖纳米纤维亲和膜的制备及吸附性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2017.
- [21] 王红颖, 王倩, 黄瑾. 蛋白质分离纯化方法的研究进展[J]. *现代生物医学进展*, 2011(S2): 5168–5170.
- [22] Pervaiz M, Sain M. Protein extraction from secondary sludge of paper mill wastewater and its utilization as a wood adhesive[J]. *BioResources*, 2011, 6(2): 961–970.
- [23] 姜梅, 董明盛, 芮昕. 高压均质和热处理对豆乳蛋白质溶解性的影响[J]. *食品科学*, 2013, 34(21): 125–130.
- [24] 王萌. 葡甘聚糖改性制备纸张增强剂的研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.

责任编辑: 周建军