

三氯化铁法絮凝鱼糜漂洗有机废水的机理研究

宋 美, 娄永江*, 严小军

(宁波大学 海洋学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 以鱼糜漂洗废水为处理对象, 采用 zeta 电位仪和扫描电镜, 测得不同 pH 下, 絮凝悬浮液的 zeta 电位值及絮凝沉淀物的表面结构, 获得了三氯化铁与鱼糜漂洗废水中蛋白质的絮凝机理。结果表明: pH 3~5 之间蛋白质失稳由压缩双电层机理和电中和机理起作用, pH 5~6 之间蛋白质的脱稳絮凝主要取决于电中和机理, pH 6~8 之间以吸附架桥为主要絮凝机理, 且存在网捕卷扫作用, pH 9~10 主要是生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的网捕卷扫作用实现了对蛋白质的絮凝。

关键词: 三氯化铁; 鱼糜漂洗废水; 絮凝机理; zeta 电位; 扫描电镜

中图分类号: X 703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1689(2018)08-0875-05

Study on the Mechanism of Flocculating Surimi Wastewater with Ferric Chloride

SONG Mei, LOU Yongjiang*, YAN Xiaojun

(School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The mechanism of flocculation was investigated by zeta potential of surimi waste-water and scanning electron microscope (SEM) images of flocs at different pH. Results showed that at pH 3-5, the mechanism of charge neutralization and double layer compression mainly lead to protein instability; at pH 5-6, protein was flocculated mainly by the mechanism of charge neutralization; at pH 6-8, the mechanism of flocculating mainly depends on adsorption bridging and sweep flocculation; at pH 9-10, sweep flocculation was the main mechanism of flocculating surimi waste-water with ferric chloride.

Keywords: ferric chloride, surimi waste-water, mechanism of flocculation, zeta potential, scanning electron microscope (SEM)

三氯化铁作为絮凝剂具有易溶于水、絮凝速度快、成本低、安全无毒等优点, 广泛应用于化工、食品、造纸、石油、煤矿以及环境保护等领域的废水处理

理, 但随浓度、pH 的变化, 其絮凝方式各不相同^[1]。李娜等人^[2]在研究三氯化铁絮凝含砷废水的实验中指出, 当三氯化铁的添加量按 $\text{Fe}/\text{As}=2$, 在 pH 3.2~

收稿日期: 2016-01-04

基金项目: 国家海洋局海洋公益性项目(201305013-3); 宁波市重大农业科研攻关项目(2014C10034)。

* 通信作者: 娄永江(1965—), 男, 浙江嵊州人, 农学硕士, 教授, 硕士研究生导师, 主要从事水产品加工研究。

E-mail: louyongjiang@nbu.edu.cn

引用本文: 宋美, 娄永江, 严小军. 三氯化铁法絮凝鱼糜漂洗有机废水的机理研究[J]. 食品与生物技术学报, 2018, 37(08): 875-879.

10 之间,主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的网捕卷扫为主要絮凝机理;孙红杰等人^[3]采用质量浓度为 8 mg/L 的三氯化铁絮凝含重金属离子的地下水的实验得出 $\text{pH}<4$ 时主要是 Fe^{3+} 以压缩双电层为主要絮凝机理, $\text{pH}>6$ 时主要是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀以网捕卷扫为主要絮凝机理。鱼糜加工过程中产生的漂洗废水,其成分复杂,据报道,鱼糜漂洗水中的 COD 值高达 7 000 mg/L 以上^[4-7],而在鱼糜实际生产加工过程中,常将未经处理的含有高质量浓度蛋白质的漂洗水直接排放,这样不仅容易引起周边水环境的富营养化甚至赤潮等一系列的环境问题,而且还浪费了大量的优质蛋白质。相关研究表明^[8-13]三氯化铁是一种良好的絮凝剂,优化质量浓度 0.15 g/L^[14],但未见絮凝机理的研究报道。

zeta 电位是指带电颗粒表面剪切面的电位,用来表示带电粒子间的静电相互作用。溶液 pH 值的变化会影响胶粒表面带电基团的离子化程度,从而影响离子表面的 zeta 电位值。故溶液 pH 值是影响 zeta 电位的重要因素之一^[15]。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与设备

zeta 电位仪(JS94H,上海中晨数字技术设备有限公司);扫描电子显微镜(日立 S3400N,日本 Hitachi 公司);冷冻干燥机(FD-ID-80,北京博医康实验仪器有限公司)。

1.2 试剂与材料

三氯化铁,盐酸(AR 级),氢氧化钠(AR 级),带

鱼(市售,鲜度指标 $\text{VBN} \leq 15 \text{ mg}/100 \text{ g}$)。

1.3 实验方法

1.3.1 鱼糜漂洗废水的制备 将市售带鱼去头、去内脏,清洗干净后,采肉后置于 4 ℃ 左右的去离子水中缓慢搅拌漂洗(漂洗废水:鱼肉质量比=5:1)10 min,离心取上层清液备用。

1.3.2 鱼糜加工废水 zeta 电位值的测定 用 1 mol/L NaOH 或 1 mol/L HCl 分别等间距调节鱼糜漂洗废水的 pH 至 3、4、5、6、7、8、9、10,缓慢搅拌均匀后静置 30 min,测其悬浊液的 zeta 电位值,重复 3 次。

1.3.3 三氯化铁胶体 zeta 电位值的测定 称取 8 份 0.03 g 三氯化铁分别溶解于 200 mL 蒸馏水中,用 1 mol/L NaOH 或 1 mol/L HCl 分别调节 pH 至 3、4、5、6、7、8、9、10,立即测其 zeta 电位值,重复 3 次。

1.3.4 鱼糜加工废水絮凝悬浊液的制备 在 8 个 250 mL 的烧杯中分别加入 200 mL 的鱼糜漂洗水,然后加入 0.75 mL 的 1 mol/L 的三氯化铁溶液($\text{pH}=2$),并用 1 mol/L NaOH 或 1 mol/L HCl 依次调节 pH 至预定值 3、4、5、6、7、8、9、10,缓慢搅拌均匀后静置 30 min,测得悬浮液的 zeta 电位值,重复 3 次。

1.3.5 鱼糜加工废水絮凝物的电镜观察 按 1.3.4 节方法,待絮凝 4 h 之后,离心去除上清液,将余下的沉淀物进行冷冻干燥,SEM 法观察表面结构。

2 结果与讨论

2.1 鱼糜漂洗废水的 zeta 电位值

不同 pH 条件下鱼糜漂洗废水的 zeta 电位值测定结果见表 1。

表 1 不同 pH 下鱼糜漂洗废水的 zeta 电位变化

Table 1 Zeta potential of surimi waste-water at different pH

pH	3	4	5	6	7	8	9	10
zeta/mV	30.07±0.17 ^a	21.08±0.03 ^b	1.32±0.01 ^c	-5.75±0.07 ^d	-19.53±0.07 ^e	-23.42±0.11 ^f	-31.15±0.05 ^g	-31.03±0.06 ^g

注:上标表明不同 pH 条件下 zeta 电位值的显著差异性($F_{0.01}$)

鱼糜漂洗废水中的主要成分为水溶性蛋白质,而蛋白质属于两性电解质,故 pH 的变化会影响蛋白质的带电性,进而影响溶液的 zeta 电位值。表 1 中 zeta 电位值的变化较好地反映了蛋白质中氨基酸的水解特性随 pH 的变化。在 pH 3~4 之间,溶液的 zeta 电位值大于 20 mV,说明此 pH 条件下酸性氨基酸表面的 H^+ 仅微量解离,而碱性氨基酸则起主要作用,使蛋白质溶液表现出稳定的正电性。在 pH

4~5 之间,溶液的 zeta 电位值迅速下降,说明酸性氨基酸表面的 H^+ 逐渐解离,此时蛋白质表面的带电性逐渐减弱。在 pH 5~9 间,zeta 电位值由正变负,经过了等电点,且其绝对值逐渐增大,说明此 pH 条件下蛋白质表面的酸性氨基酸逐渐起主导作用,蛋白质表面负电性增强。而在 pH 9~10,zeta 电位值稳定于 -31 mV 左右,无显著的变化($F_{0.01}$),表明在此 pH 值下酸性氨基酸完全解离,蛋白质呈现出稳定的负

电性。

2.2 絮凝剂液及鱼糜漂洗废水絮凝悬浊液的zeta电位值

在不同 pH 条件下,鱼糜漂洗废水中添加 0.15 g/L 三氯化铁溶液后,絮凝悬浊液中 zeta 电位值和浓度为 0.15 g/L 三氯化铁胶体的 zeta 电位值测定结果见图 1。图 1 显示了三氯化铁胶体的 zeta 电位随 pH 的变化规律。在 pH 3~4 之间,胶体的 zeta 电位变化无显著差异,说明在此 pH 条件下三氯化铁水解缓慢,仅生成了少量带正电荷的 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 离子。在 pH 4~5 时 zeta 电位变化虽然存在显著差异,但其值仍在 10 mV 以内,因此 pH 条件下三氯化铁的水解并不强烈,生成如 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 低价离子,故其 zeta 电位值变化不大。在 pH 5~6 时 zeta 电位变化显著,zeta 值迅速上升达到了最大值,说明此时三氯化铁胶体发生了强烈的水解生成多种带正电荷的高价多聚体如 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 、 $\text{Fe}_5(\text{OH})_9^{6+}$ 、 $\text{Fe}_7(\text{OH})_{11}^{10+}$ 。在 pH 6~9 时,随着 pH 的继续上升,胶体的 zeta 值快速下降,同时由正值变为负值,说明水解形态发生了较大的变化,逐渐由带正电荷的高价聚合物如 $\text{Fe}_9(\text{OH})_{20}^{7+}$ 变为低价聚合物如 $\text{Fe}_{12}(\text{OH})_{34}^{2+}$,最后生成带负电荷的聚合物如 $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$ 。在 pH 9~10 之间,胶体的 zeta 电位绝对值迅速变小,说明此时三氯化铁在溶液中逐渐失稳生成了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

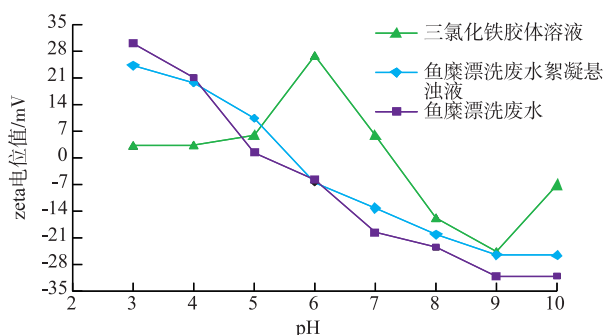


图 1 不同 pH 条件下絮凝剂液及鱼糜漂洗废水絮凝悬浊液的 zeta 电位值

Fig. 1 zeta potential of ferric chloride and surimi wastewater at different

而从鱼糜漂洗废水絮凝悬浊液的 zeta 电位值表明(图 1),在 pH 3~5 之间,絮体表面的 zeta 电位值逐渐变小,这是因为在此 pH 条件下,蛋白质表面的氨基酸发生了一定程度的解离,但蛋白质表面总

的带电性以碱性氨基酸的解离为主,而三氯化铁水解生成带正电荷的 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 离子,故在静电作用下带同种电荷的离子之间相互挤压,导致氨基酸面的双电层被压缩,zeta 电位降低,从而失去了稳定性,同时带正电荷的 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 离子还可与酸性氨基酸发生电中和,从而导致蛋白质 zeta 电位降低。可见,在 pH 3~5 之间三氯化铁絮凝蛋白质时,其机理为压缩双电层和电中和相结合的过程。

在 pH 5~6 之间,絮凝悬浊液的 zeta 电位变化显著,且电位由正变负,此 pH 使蛋白质表面的 H^+ 逐渐解离,酸性氨基酸逐渐发挥作用,蛋白质表面逐渐呈负电性,而三氯化铁的水解在此 pH 条件下非常快速的生成带正电荷的高价低聚体离子如 $\text{Fe}_7(\text{OH})_{11}^{10+}$,故正负离子相互接触发生电中和使蛋白质表面的 zeta 电位迅速减小,为此在 pH 5~6 阶段,絮凝机理主要是电中和。同时从图中可以得出 pH 5.5 附近 zeta 接近零,对应于悬浮液的等电点在 pH 5.5 左右,这与 Li 等人^[16]研究报道硫酸铝絮凝高岭土时在等电点附近发生絮凝以电中和机理为主的结果一致。

在 pH 6~9 之间,絮体的 zeta 电位绝对值逐渐变大,此 pH 条件下蛋白质以酸性氨基酸的解离为主故蛋白质带负电荷,三氯化铁的水解生成物的带电性逐渐由正电荷变为负电荷,若正负离子之间发生电中和或相同离子之间相互排斥挤压,必然会使絮体的 zeta 电位降低与图 1 结果不符,故此 pH 条件下压缩双电层和电中和机理的作用微小甚至不存在。

在 pH 9~10 之间,絮体胶体表面的 zeta 电位的绝对值迅速变小,这是因为在强碱性条件下,三价铁离子正电荷较弱,但其水解能力极强生成了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀在下降的过程中会对水溶性蛋白质发生吸附,进行网捕卷扫发生共沉淀,故在 pH 9~10 之间三氯化铁主要以网捕卷扫为主要絮凝机理。根据 Fe^{3+} 的絮凝设计图可知,溶液 pH 6.0~10.3,铁盐的投加量在 0.002 7~0.027 0 g/L 时,三氯化铁主要起网捕卷扫作用。故此结论与 Fe^{3+} 的絮凝设计图相吻合。

2.3 鱼糜加工废水絮凝物的电镜扫描图分析

由于对图 1 中 zeta 电位值的变化不能完全解释机理的存在,故通过图 2 中不同 pH 条件下絮凝物的 SEM 结构分析,对相应机理做进一步的分析。

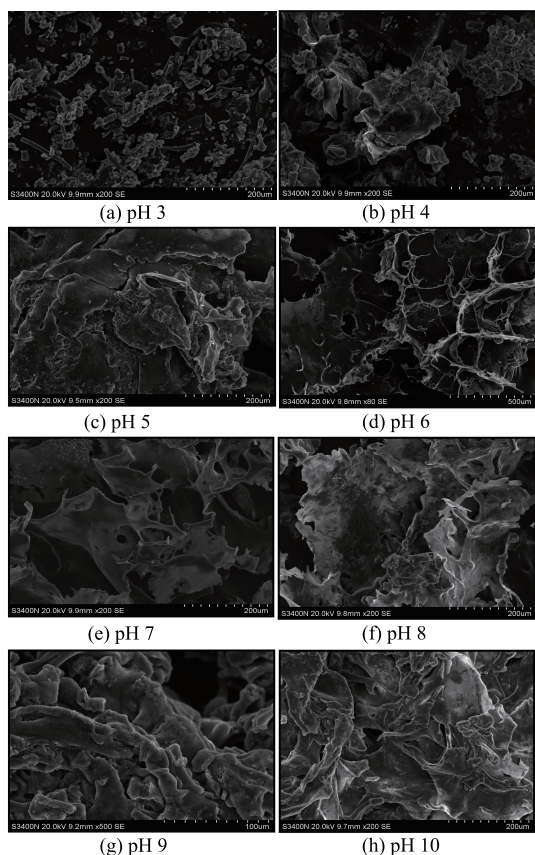


图2 不同pH条件下絮凝物SEM图

Fig. 2 SEM images of flocs at different pH

图2(a~c)中分别在pH 3、pH 4、pH 5条件下形成的絮凝物,pH 3时开始产生颗粒状絮体,絮体颗粒较小且有团聚现象,pH 4时絮体颗粒变大,连接较为紧密,pH 5时大量的絮体逐渐生成,絮体之间连接非常紧密,这3种絮体表面光滑,没有褶皱。由于pH 3时三氯化铁水解形成带正电荷的单铁离子,与水解带正电荷的碱性氨基酸之间在静电作用下相互排斥挤压,使得氨基酸表面的双电层被压缩,蛋白质胶体脱稳发生絮凝,故这种方式形成的絮体颗粒小,连接疏松,颗粒表面光滑,此结构特点与图2(a)相吻合且符合Vijayalakshmi等人^[7]、徐晓军^[8]在分析絮凝剂原理时对压缩双电层的絮体结构的描述。pH 4、pH 5时,絮凝体系中存在带正电荷的高价铁离子聚合物和带负电荷的酸性氨基酸离子,同时还存在带正电荷的碱性氨基酸离子。故pH 4、pH 5可能由压缩双电层机理和电中和机理使蛋白质被絮凝,由于正负离子发生电中和形成的絮体颗粒大于网捕卷扫作用下形成的絮体,且颗粒之间连接紧密。由图2(b,c)的结构特点可知絮体颗粒明显

变大,且连接紧密,故pH 4、pH 5产生絮凝主要决定于电中和作用。此结论与郭艳等人^[9]研究硫酸铝的电中和作用下形成的絮体结构描述相一致。

图2(d~f)中分别对应pH 6、pH 7、pH 8条件下形成的絮凝物,其表面结构相似,絮体呈片状结构,且絮体表面明显存在褶皱,表面有许多孔状结构,絮体之间连接疏松。由于三氯化铁水解形成多种带电荷的聚合物,这种聚合物是具有足够长度的链状高分子,能同时吸附多个蛋白质胶粒,这种方式形成的絮体粒径大,絮体连接疏松,由于是链状分子故在连接处存在丝状结构,图2(d,e)的絮体表面明显存在丝状结构,具有魏淑梅等人^[20]在分析微生物絮凝剂吸附架桥机理作用下絮凝废水中锑时提到丝状结构是吸附架桥理论为主时絮体的明显特征,同时此pH条件下的SEM图符合杨朝晖等人^[21-22]研究的吸附架桥机理下絮体的SEM图,故认为在此pH条件下,三氯化铁的絮凝机制主要为吸附架桥机理。

图2(g)是pH 9时形成的絮凝物,絮体呈现出柱状结构,结构中明显有许多小的絮体夹、嵌其中,絮体连接的非常紧密。图2(h)是pH 10的絮凝物,呈团簇状结构,絮体之间连接紧密,絮体之间像一张网似的彼此之间相互覆盖着,由于pH 9、pH 10时已是高pH环境,此pH条件下三价铁离子水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,刚形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有静电吸附力,下沉时将周围的蛋白质吸附在里面作为胶核在重力作用下一起沉淀。这种方式形成的絮体结构非常紧密絮体粒径大,表面粗糙,夹钳了许多小块状的絮体。为此,在pH 9、pH 10条件下产生的絮凝以网捕卷扫为主要絮凝机理。

3 结语

采用质量浓度为0.15 g/L的三氯化铁溶液絮凝鱼糜漂洗废水中水溶性蛋白质的研究,综合絮凝过程中测得悬浮液的zeta电位变化以及SEM观察得到的絮凝物表面结构特点总结:pH 3~5时同时存在压缩双电层机理和电中和机理使蛋白质絮凝;pH 5~6时蛋白质的脱稳絮凝主要取决于电中和机理;pH 6~8存在吸附架桥作用和网捕卷扫机理,以吸附架桥为主要絮凝机理;pH 9~10主要是生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀以网捕卷扫作用将蛋白质作为胶核在重力作用下絮凝沉淀。

参考文献:

- [1] ZHANG Yu, YANG Wenge. Recovery technology of soluble protein in wash water of surimi [J]. **Journal of Ningbo University (NSEE)**, 2015, 28(1): 25-29. (in Chinese)
- [2] LI Na, SUN Zhumei, RUAN Fuhui, et al. Mechanism of removing arsenic (III) with ferric chloride [J]. **Ciesc Journal**, 2012, 63(7): 2224-2228. (in Chinese)
- [3] SUN Hongjie, ZHANG Wanzhong, GU Xiaoyu, et al. Study on flocculating effects of 3 kinds of flocculants [J]. **Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology**, 2005, 19(4): 314-317. (in Chinese)
- [4] 王盛. 海产加工废水的综合利用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
- [5] AFONSO M D, BORQUEZ R. Review of the treatment of seafood processing waste-waters and recovery of proteins therein by membrane separation processes—prospects of the ultrafiltration of waste-waters from the fish meal industry [J]. **Desalination**, 2002, 142(1): 29-45.
- [6] LIN S B, CHEN L C, CHEN H H. The change of thermal gelation properties of horse mackerel mince led by protein denaturation occurring in frozen storage and consequential air floatation wash[J]. **Food Research International**, 2005, 38(1): 19-27.
- [7] KANJANAPONGKUL K, YOOVIDHYA T, TIA S, et al. Protein removal from fish mince wash-water using ohmic heating[J]. **Journal of Science and Technology**, 2008, 30(3): 413-419.
- [8] SHAO Mingshuan, LU Jianfeng, LIN Lin, et al. Comparison of the recovery of water soluble proteins from washings of hypophthalmichthys molitrix surimi by two flocculants[J]. **Food Research and Development**, 2010, 31(12): 76-81. (in Chinese)
- [9] OLADOJA N A. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations [J]. **Journal of Water Process Engineering**, 2015, 6: 174-192.
- [10] WU Jingna, YANG Yehui, WANG Yin, et al. Research on recovery of soluble proteins from surimi wash water by ferric chloride flocculation[J]. **Fishery Modernization**, 2013(1): 63-67. (in Chinese)
- [11] ARAN H, BOURNEOW C, BENJAKUL S. Hydrolysis of surimi wastewater for production of transglutaminase by *Enterobacter* sp. C2361 and *Providencia* sp. C1112[J]. **Food Chemistry**, 2012, 135(3): 1183-1191.
- [12] WU Zhengqi, LI Jiawen, Shi Yong, et al. Study on the recovery of water soluble protein from the washing water of freshwater Fish surimi[J]. **The Food Industry**, 2011(1): 81-84. (in Chinese)
- [13] LEE K E, TENG T T, MORAD N, et al. Flocculation activity of novel ferric chloride-polyacrylamide (FeCl₃-PAM) hybridpolymer[J]. **Desalination**, 2011, 266(1): 108-113.
- [14] LI Liuchuan, LOU Yongjiang, YANG Wenge. Study on protein recovery process optimization of surimi processing wastewater [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2013, 32(7): 743-748. (in Chinese)
- [15] SEJERSEN M T, SALOMONSEN T, IPSEN R, et al. Zeta potential of pectin-stabilised casein aggregates in acidified milk drinks [J]. **International Dairy Journal**, 2007, 17(4): 302-307.
- [16] LI T, ZHU Z, WANG D S, et al. Characterization of floc. Size, strength and structure under various coagulation mechanisms[J]. **Powder Technology**, 2006, 168(2): 104-110.
- [17] VIJAYALAKSHMI S P, RAICHUR A M. The utility of *Bacillus subtilis* as a bioflocculant for fine coal [J]. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 2003, 29(4): 265-275.
- [18] 徐晓军. 化学絮凝剂作用原理[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [19] WU Yan, YANG Yanling, LI Xing. Study on flocs characteristics under three common dominant coagulation mechanisms[J]. **China Environmental Science**, 2014, 34(1): 150-155. (in Chinese)
- [20] WEI Shumei, YANG Zhaohui, ZENG Guangming. Optimization of cadmium removal using CCD design by microbial flocculants and investigation of flocculation mechanism [J]. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, 2013, 7(9): 3270-3276. (in Chinese)
- [21] RUAN Ming, YANG Zhaohui, ZENG Guanming, et al. Flocculating capability and mechnism of bioflocculant produced by *paenibacillus polymyxa* GA1[J]. **Environment Science**, 2007, 28(10): 2336-2341. (in Chinese)
- [22] ZHANG Yuanyuan, YANG Zhaohui, ZENG Guangming, et al. Microbial flocculant MBFGA1 preliminary structure identification and research on flocculation mechanism[J]. **China Environmental Science**, 2013, 33(2): 278-285. (in Chinese)