

# Study on Preparation of Chelating Gel and Its Performance of Removing Cadmium from Aqueous Solution\*

Hong Zhou, Jian Liu<sup>#</sup>, Qian Wu, Shufeng Wu

Department of Chemical Engineering, College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an  
Email: <sup>#</sup>liujian@chd.edu.cn

Received: Jun. 17<sup>th</sup>, 2012; revised: Jul. 18<sup>th</sup>, 2012; accepted: Jul. 28<sup>th</sup>, 2012

**Abstract:** Cadmium pollution has been one of heavy metal elements which have most widely pollution area in the heavy metal pollution, and researched on treatment of cadmium pollution from aqueous solution also is a hot spot. In this paper, according to the Mannich-Reaction, a kind of chelating polyacrylamide gel (PAM-Gel) grafted with triethylenetetramine was prepared by using polyacrylamide (PAM) as skeleton. The best grafting degree obtained when molar ratio of PAM-Gel:formaldehyde:TETA is 1:2.4:2.5, pH = 11, reaction time is 2 h + 2 h, reaction temperature is 50°C. And the optimum of Cd<sup>2+</sup> removal from aqueous solution was experimented. The results show that for the cadmium concentration of 10 mg/L the optimum of cadmium (II) removal is obtained at pH = 4 - 8, oscillating for 40 min and using a solid-liquid ratio (w/v) 1:166. At these conditions, the removal rate can be above 98%. And the saturated adsorption capacity was recorded being 42.3729 mg/g by static method. Thus, a new and low-cost material and method to remove cadmium from aqueous solution is obtained.

**Keywords:** Polyacrylamide Gel; Triethylenetetramine (TETA); Grafting; Removing Cadmium

## 螯合凝胶的制备及其从水溶液除镉性能研究\*

周虹, 刘建<sup>#</sup>, 吴茜, 吴书凤

长安大学环境科学与工程学院化学工程系, 西安  
Email: <sup>#</sup>liujian@chd.edu.cn

收稿日期: 2012年6月17日; 修回日期: 2012年7月18日; 录用日期: 2012年7月28日

**摘要:** 镉污染是当今重金属污染中面积最广、危害最大的重金属元素之一, 对水体镉污染处理方法的研究也一直是热点研究课题。本文研究了依据 Mannich 反应, 以聚丙烯酰胺凝胶(PAM-Gel)为骨架, 接枝三乙烯四胺, 得到了螯合接枝凝胶。当 PAM-Gel:甲醛:三乙烯四胺物料配比为 1:2.4:2.5, pH = 11, 反应时间为 2 h + 2 h, 反应温度为 50°C 时, 得到最佳接枝效果。并研究了该凝胶及从水溶液中去除 Cd<sup>2+</sup> 的最佳条件。结果表明, 当镉含量为 10 mg/L 时, 在 pH = 4~8, 固液比(w/v)为 1:166, 振荡时间为 40 min 时, 去除率可达到 98% 以上。静态法测得凝胶对镉的饱和和吸附量为 42.3729 mg/g, 除镉效果明显。获得了一种新的、低成本的从镉废水中去除镉的材料和方法。

**关键词:** 聚丙烯酰胺凝胶; 三乙烯四胺; 接枝; 除镉

### 1. 引言

镉作为原料或催化剂广泛用于生产电池、塑料、

颜料, 镉也由于抗腐蚀性及耐摩擦性广泛用于合金、电镀等工业的生产。但镉的应用也带来了严重的污染, 由于含镉工业废水的排放及水溶液中镉的持久性存在使污染范围扩大。据报道, 镉污染导致植物不能

\*资助项目: 国家自然科学基金项目(50849048)。

<sup>#</sup>通讯作者。



## 2.3. 实验方法

### 2.3.1. 凝胶及螯合凝胶的制备

称取 14 g 原料丙烯酰胺, 1.6 g 交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺, 加入 50 mL 蒸馏水, 搅拌至溶解, 再加入少量催化剂过硫酸铵和四甲基乙二胺, 用 10% 氢氧化钠调 pH 至 10 左右, 常温下静置, 洗涤烘干即成交联度 10% 的聚丙烯酰胺凝胶。使用前研磨, 取合适粒度。该凝胶能在水中溶胀, 且不溶于水。

取 1.58 g 的聚丙烯酰胺凝胶于配有冷凝管和滴液漏斗的三颈瓶中, 加入 100 mL 蒸馏水, 用 10% 氢氧化钠溶液调 pH 至 11 左右, 再加入一定量的甲醛溶液, 在一定温度下反应时间  $t_1$  后, 缓慢滴加一定量的三乙烯四胺, 继续反应一段时间  $t_2$ , 即得到叔胺型三乙烯四胺接枝聚丙烯酰胺凝胶。

### 2.3.2. 螯合凝胶对水中 $Cd^{2+}$ 的螯合除镉实验

实验过程为配置一定浓度的镉离子溶液, 在一定体积的该溶液中加入一定量的接枝聚丙烯酰胺凝胶, 振荡一段时间后, 测定溶液中镉的起始浓度和振荡后的浓度, 用公式(1)计算螯合凝胶对镉离子的去除率, 获得去除镉离子的条件参数。

$$E = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$C_0$  是吸附前浓度,  $C_1$  是吸附后的浓度。

### 2.3.3. 溶液镉离子含量的测定

镉离子含量由双硫踪萃取分光光度法测定, 萃取剂为双硫踪 - 四氯化碳溶液<sup>[18]</sup>。

### 2.3.4. 接枝率的测定

取 0.2 mL 的三乙烯四胺(或二乙烯三胺), 加 50 mL 蒸馏水, 然后用 0.1 mol/L 的 HCl 滴定, 消耗的 HCl 体积记为  $V_1$ , 取反应后的溶液 5 mL, 加入 45 mL 蒸馏水, 然后用 0.1 mol/L 的 HCl 滴定, 消耗的 HCl 体积记为  $V_2$ 。用滴定法确定合成前后的游离胺消耗量, 用公式(2)确定胺的接枝率。

$$G = \frac{\rho}{M_1} \left( V_0 - \frac{0.2 \times V_2 \times 20}{V_1} \right) \div \frac{m}{71} \times 100\% \quad (2)$$

$\rho$  和  $V_0$  是三乙烯四胺的密度和加入三乙烯四胺的体积,  $M_1$  是三乙烯四胺的分子量,  $m$  是加入凝胶单体的质量, 71 是丙烯酰胺的分子量。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 螯合凝胶最佳合成条件的确定

该螯合凝胶在处理含镉废水时, 其螯合基团和金属离子是按照 1:1 的配比反应的, 因此接枝到聚丙烯酰胺上的三乙烯四胺越多, 对镉离子的去除率就越高。故在实验中, 以胺化度表示胺化接枝的程度, 即通过测定不同合成条件下的胺化度, 来确定螯合凝胶最佳合成条件。

#### 3.1.1. 合成原料配比的确定

按 2.3.1 所述的合成步骤, 固定反应条件, 改变反应物 PAM-Gel:甲醛:三乙烯四胺的物质的量比合成一系列的螯合凝胶, 测定合成产物胺化度, 结果见表 1。由表 1 可知, 当物料比为 1:2.4:2.5(即 1.58 g 聚丙烯酰胺凝胶与 3.6 mL 甲醛、7.5 mL 三乙烯四胺反应)时, 接枝率最高。故最佳合成物料配比为 PAM-Gel:甲醛:三乙烯四胺为 1:2.4:2.5。

#### 3.1.2. 合成反应时间、酸度、温度的确定

合成反应需控制的时间为 PAM-Gel 与甲醛的羟甲基化反应时间  $t_1$  和羟甲基化产物与三乙烯四胺的接枝反应时间  $t_2$ 。在其他反应条件不变下, 通过测定不同反应时间下所得螯合凝胶产物的接枝率确定最佳反应时间。在确定反应时间后, 固定其他反应条件, 分别改变原料液的酸度和反应温度, 以所得产物的接枝率来确定反应 pH 及反应温度。反应时间、pH、温度对接枝率的影响结果见表 2。

实验数据结果表明, 合成反应过程应为: 由聚丙烯酰胺和甲醛混合羟甲基化反应 2 h, 然后缓慢滴加三乙烯四胺后再反应 2 h。当反应液的 pH 在 11 时, 合成产物可得到较高的接枝率。故以 pH = 11 为合成反应的最佳酸度。螯合剂的最佳接枝反应温度为 50°C。

Table 1. Comparison with grafting degree at different ratio of materials

表 1. 不同物料比条件下合成产物的接枝率对比

编号	凝胶:甲醛:三乙烯四胺 (摩尔比)	接枝率 (%)
1	1:1:1	34.28
2	1:2.4:1	44.79
3	1:2.4:2	75.57
4	1:2.4:2.5	88.56

### 3.2. 接枝聚丙烯酰胺去除含镉废水的性能

配置  $Cd^{2+}$  浓度为 10 mg/L 的水溶液作为实验用含镉溶液。取含镉废水 50 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加入一定量的接枝聚丙烯酰胺凝胶，然后在多功能振荡机的振荡下，使其螯合镉离子反应，一段时间后取一定量反应后的溶液测定其中镉离子含量，从而确定接枝聚丙烯酰胺凝胶处理含镉溶液的性能。

#### 3.2.1. 振荡时间的影响

其他实验条件不变，改变振荡时间并测定相应的镉的去除率，结果见图 1。

由图 1 可知，当振荡时间在 40 分钟时，对镉离子的去除效果基本上达到 96%。继续延长振荡时间，去除率并没有明显的提高。

#### 3.2.2. PH 值的影响

按前述实验方法，固定其他条件，预先调节待处理水样为不同的 pH 值，考察不同 pH 下接枝凝胶对镉离子去除率的影响，结果见图 2。

Table 2. Effect on grafting degree of reaction time (t), pH value, reacting temperature (T)  
表 2. 反应时间(t)、pH、温度(T)对接枝率影响

t		pH		T		
t <sub>1</sub> (h)	t <sub>2</sub> (h)	接枝率 (%)	pH	接枝率 (%)	温度(°C)	接枝率 (%)
0.5	3	86.4	3	83.5	30	87.6
1	3	87.6	5	84.4	50	92.3
2	3	90.5	7	86.3	70	82.9
2	2	92.3	9	88.2	-	-
2	4	91.7	11	89.3	-	-
-	-	-	13	84.1	-	-

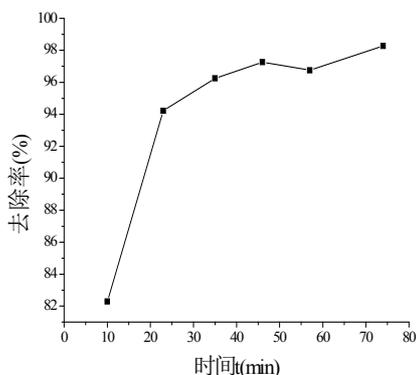


Figure 1. Relationship between the removing rate of cadmium and oscillating time  
图 1. 振荡时间与镉去除率的关系

由图 2 可知，pH = 2~12 整体去除率都在 90% 以上，当水样 pH 在 4 以后，可获得好的去处效果，去除率在 96% 以上。其中 pH = 6~8 去除效果最好，去除率可达 98%。考虑 pH > 8 时，镉可能存在沉淀，故在处理废水前，应先调节其 pH 在 4~8 之间，以获得较好的处理效果。

#### 3.2.3. 接枝固液比的影响

按前述实验方法，固定其他条件，固定溶液体积，改变凝胶的用量，测定不同固液比下的镉的去除率，结果见图 3。

由图 3 看出，镉去除率随着固液比的增大而增大，当固液比(w/v)大于 1:166 后，即 1 g 凝胶 166 mL 10 mg/L 的含镉溶液去除率达到 96% 以上，且趋于稳定。故适宜的固液比为 1:166。

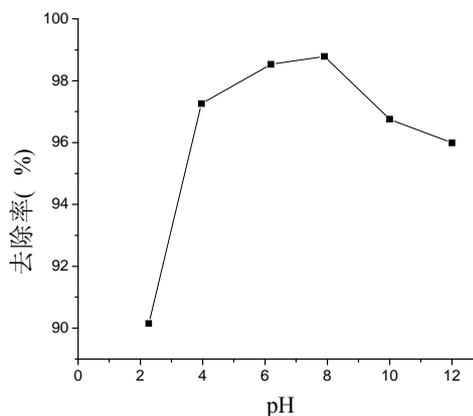


Figure 2. Relationship between the removing rate of cadmium and pH value  
图 2. pH 与镉去除率的关系

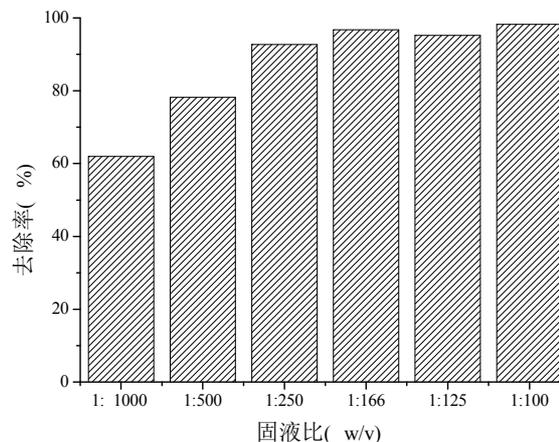


Figure 3. Relationship between the removing rate of cadmium and solid-to-liquid ratio  
图 3. 固液比与镉去除率的关系

### 3.2.4. 温度的影响

按前述方法, 保持其他条件不变, 用水浴锅调节不同的环境温度, 搅振荡 40 min. 测定不同温度下镉离子的去除率, 结果见图 4.

由图 4 可知, 当温度低于 30℃ 时, 对镉的去除率较高(95%以上), 随着温度的升高, 镉的去除效果越来越差. 因此, 推断镉的螯合过程是一个放热过程.

### 3.2.5. 浓度的影响及饱和吸附量曲线

分别在 10、20、30、50、70、100、130、160 mg/L 的镉溶液中加入一定量的螯合凝胶, 按上述条件下振荡吸附, 测定. 得到平衡浓度及相应的吸附率和吸附量 q 关系图, 见图 5.

对所得的数据进行吸附等温线拟合, 得到 Freundlich 拟合方程为  $\lg q = 0.5498 \lg c + 0.4827$ ,  $R^2 = 0.987$ ,  $n = 1.8188$ ,  $k = 3.0388$ . Langmuir 拟合方程为  $c/q = 0.0236c + 0.4732$ ,  $R^2 = 0.9173$ , 饱和吸附量为 42.3729 mg/g,  $k = 0.04987$ .

### 3.3. 螯合凝胶红外分析

将制备的凝胶、螯合凝胶、及吸附镉的凝胶进行红外光谱分析得到的红外谱图见图 6.

通过红外光谱可知, 聚丙烯酰胺凝胶在  $1400 \text{ cm}^{-1}$  的 C=O 伸展振动峰在接枝了三乙烯四胺后左移至  $1459 \text{ cm}^{-1}$  处, 说明接枝反应后 C=O 受的束缚增大; 凝胶在  $615 \text{ cm}^{-1}$  处的酰胺基团 NH 变形振动峰在接枝后右移至  $626 \text{ cm}^{-1}$  处, 说明接枝后酰胺中的 NH 受的束缚减小. 另外, 凝胶在  $1650 \text{ cm}^{-1}$  处的伯酰胺基团 C=O 伸缩振动在接枝后发生偏移至  $1655 \text{ cm}^{-1}$  变为仲酰

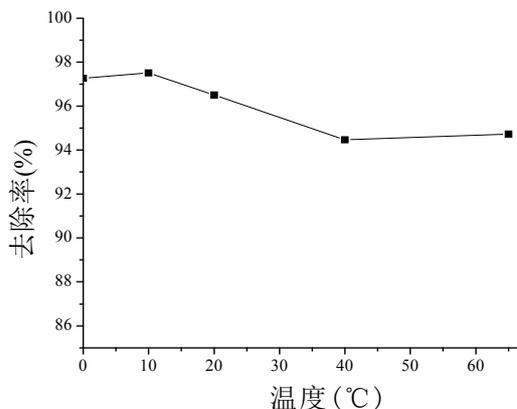


Figure 4. Relationship between the removing rate of cadmium and reacting temperature  
图 4. 温度与镉去除率的关系

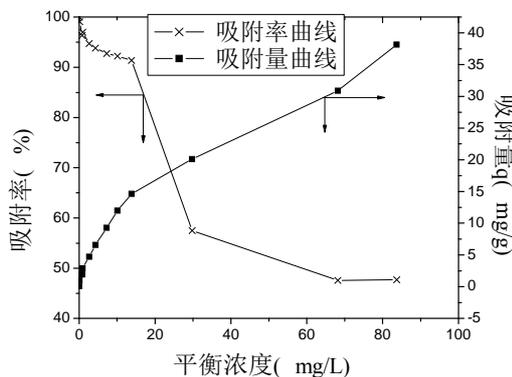


Figure 5. Relationship between the equilibrium concentration and adsorption rate, the absorbance  
图 5. 平衡浓度与吸附率及吸附量 q 关系图

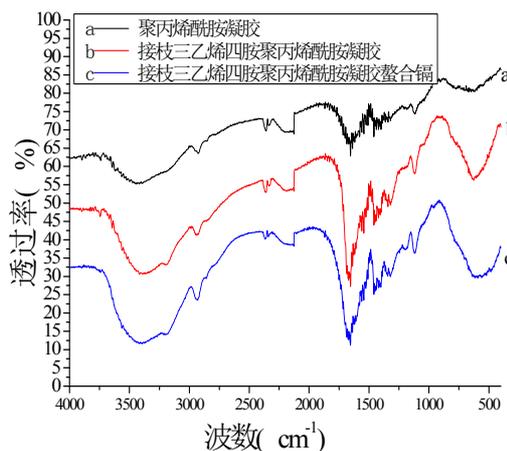


Figure 6. Infrared spectra of Gel  
图 6. 凝胶红外谱图

胺基团的 C=O 伸缩振动. 这些特征峰的变化表明了聚丙烯酰胺凝胶的链上已经接枝上了三乙烯四胺. 接枝凝胶螯合  $\text{Cd}^{2+}$  后的图谱除了  $3410 \text{ cm}^{-1}$  及  $1655 \text{ cm}^{-1}$  峰形有所变宽外, 并未发生多少变化, 说明该反应为螯合反应.

## 4. 结论

综上所述, 以聚丙烯酰胺凝胶分子为主链骨架, 以三乙烯四胺为接枝基团, 通过 Mannich 反应, 可以很容易将三乙烯四胺接枝在凝胶分子链上, 使其获得螯合金属离子性能, 从而得到了一种具有螯合性能的螯合凝胶. 实验考查了该凝胶处理含镉水溶液性能. 结果表明, 螯合凝胶对镉具有良好的去处效果, 在最佳条件下, 使镉的去除率达到 98% 以上. 与其他含镉水溶液处理方法相比, 螯合凝胶除镉具有成本低廉、操作简便、除镉效率高、镉残留量低、可用于大量含

镉废水处理等优点。因此, 可望成为含镉废水除镉实际应用方法。

## 参考文献 (References)

- [1] 陈志良, 莫大伦, 仇荣亮. 镉污染对生物有机体的危害及防治对策[J]. 环境保护科学, 2001, 27(106): 37-39.
- [2] 赵璇, 吴天宝, 叶裕才. 我国饮用水源的重金属污染及治理技术深化问题[J]. 给水排水, 1998, 24(10): 22-25.
- [3] GB 8978-1996, 污水综合排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [4] 姜述芹, 周保学, 于秀娟等. 氢氧化镁处理含镉废水的研究[J]. 环境化学, 2003, 22(6): 601-604.
- [5] 杨彤, 曹文海, 许耀生. 化学法处理重金属离子废水的改进[J]. Planting and Finishing, 1999, 21(5): 38-40.
- [6] 陈阳, 钟国清. 电镀镉废水处理的实验研究[J]. Planting and Finishing, 2004, 26(5): 36-38.
- [7] P. Miretzky, C. Munoz and A. Carrillo-Chavez. Cd (II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies. Bioresource Technology, 2010, 101(8): 2637-2642.
- [8] J. R. Memon, S. Q. Memon and M. I. Bhangar. Efficiency of Cd(II) removal from aqueous media using chemically modified polystyrene foam. European Polymer Journal, 2008, 44(5): 1501-1511.
- [9] Y. Fernández, E. Marañón, L. Castrillón, et al. Removal of Cd and Zn from inorganic industrial waste leachate by ion exchange. Journal of Hazardous Materials, 2005, 126(1-3): 169-175.
- [10] T. Mahmood, M. T. Saddique, A. Naeem, et al. Cation exchange removal of Cd from aqueous solution by NiO. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2-3): 824-828.
- [11] 王岩, 王玉军, 骆广生等. 中空纤维膜萃取镉离子的研究[J]. 化学工程, 2002, 30(5): 62-66.
- [12] 马铭, 何鼎胜, 谢赛花. 三正辛胺-二甲苯支撑液膜萃取 Cd (II)的研究[J]. 膜科学与技术, 1999, 19(2): 45-48.
- [13] 白红娟, 张肇铭, 李保珍等. 固定化球形红细菌去除镉的动力学及其与质粒的关系[J]. 应用与环境生物学报, 2008, 14(2): 249-252.
- [14] T. J. Butter. The removal and recovery of cadmium from dilute aqueous solutions by biosorption and electrolysis at laboratory scale. Water Research, 1998, 32(2): 400.
- [15] P. Marques, H. M. Pinheiro and M. F. Rosa. Cd(II) removal from aqueous solution by immobilised waste brewery yeast in fixed-bed and airlift reactors. Desalination, 2007, 214(1-3): 343-351.
- [16] 沈萍, 朱国伟. 含镉废水处理方法的比较[J]. 污染防治技术, 2010, 23(6): 56-59.
- [17] 李述文, 范如霖. 实用有机化学手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
- [18] GB 7471-87 水质镉的测定双硫腙分光光度法[S]. 北京: 国家标准出版社, 1987.