

Research on the Adsorption of the Residues of Xinjiang Heishan Coal in Malachite Green and P-Phenylenediamine

Lin Wu¹, Yan Yang^{1,2}, Delian Yi¹, Maosheng Tao¹, Xiaoyan Qi¹, Jidong Zhang¹, Liangsen Wu¹

1. Applied Chemistry Research Institute, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, China

2. Xinjiang Vocational School of Mining, Urumqi, Xinjiang, China

1. wulin65@126.com, 2. yy-tcx@163.com

Abstract: Using mixed solvent CS₂-NMP to extract Xinjiang Heishan coal for 90h, and study the adsorption of methyl malachite green and p-phenylenediamine with the residues. The research intended to focus on the adsorption time, temperature, dosage of residues, pH and concentration of the dye on the adsorption effect, and how to get the best conditions. The results show that the best conditions of malachite green are room temperature, with the pH 2 to 10, the initial concentration of the dye 100mg/L, the adsorption time 120min, and the dosage of the residues 0.5g/100mL; And the best conditions of p-phenylenediamine are at room temperature, with the pH below 6, the initial concentration of the dye 100mg/L, the adsorption time 90min, and the dosage of the residues 1.0g/100mL. Only in these conditions can the malachite green and p-phenylenediamine be effectively decolorized, with the decolorization reaching above 90%.

Keywords: Heishan coal; residues; single dyestuff; adsorption; decolorization

新疆黑山溶剂萃余煤对染料孔雀石绿和对苯二胺的吸附脱色性能研究

伍林¹, 杨艳^{1,2}, 易德莲¹, 陶茂胜¹, 齐小燕¹, 张继东¹, 吴梁森¹

1. 武汉科技大学应用化学研究所, 武汉, 中国, 430081

2. 新疆矿业中等职业学校, 乌鲁木齐, 中国, 830027

1. wulin65@126.com, 2. yy-tcx@163.com

摘要: 将新疆黑山煤用二硫化碳 - N-甲基-2-吡咯烷酮 (CS₂-NMP) 混合溶剂萃取 90h, 用萃余煤对孔雀石绿和对苯二胺二种单体染料进行吸附脱色处理, 考察了吸附时间、温度、萃余煤投加量、pH 值和染料初始浓度对吸附效果的影响, 优化出最佳条件。结果表明, 孔雀石绿的最佳吸附条件为: 室温, pH 为 2~10, 染料初始浓度为 100 mg/L, 吸附时间为 120min, 萃余煤的添加量为 0.5g/100mL; 对苯二胺的最佳吸附条件为: 室温, pH 小于 6, 染料初始浓度为 100 mg/L, 吸附时间为 90min, 萃余煤的添加量为 1.0g/100mL。在上述条件下可有效解决孔雀石绿和对苯二胺溶液的脱色问题, 脱色率可达 90% 以上。

关键词: 黑山煤; 萃余煤; 单体染料; 吸附; 脱色率

1 前言

孔雀石绿和对苯二胺是大理石染料的有效成分, 可致癌, 对人体的危害已被广泛认识。二者的色度和 COD 都很高, 其染料废水必须处理。传统的活性炭吸附法效果好, 但吸附剂价格昂贵, 处理费用过高, 寻找低成本高效率的吸附剂越来越引起人们的关注。有

文献报道工业废料(如煤渣、粉煤灰等)、天然废料(如木炭、木屑等)、植物秸秆(如玉米棒等)^[1-4]均对印染废水具有一定的吸附作用, 取得良好脱色效果。

煤的溶剂萃取是煤的清洁化利用的一种有效手段, 自从 Lino 等^[5]发现混合溶剂 CS₂-NMP 对煤具有较高的萃取率后, 众多学者都对其进行了研究^[6-8], 发现溶剂萃取能把煤的小分子溶解, 并认为溶剂萃取对

煤的结构具有扩孔作用,但对萃余煤的再次利用研究的较少。

本文将新疆黑山煤进行混合溶剂萃取,研究了其对孔雀石绿和对苯二胺这两种单体染料模拟废水的吸附性能,探讨新疆黑山煤溶剂萃余物对它们的脱色作用,考察吸附时间、温度、萃余煤投加量、pH 值和染料初始浓度对吸附效果的影响,优化出最佳条件,为煤溶剂萃余物作为吸附剂提供实验依据,也为煤的二次利用提供一个方向。

2 实验部分

2.1 实验仪器及设备

AB204-N 型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司), U-3100 紫外分光光度计(日本岛津),

二硫化碳, N-甲基-2-吡咯烷酮, 丙酮, 孔雀石绿, 对苯二胺均为分析纯。

实验用水均为蒸馏水。

2.2 新疆黑山萃余煤的制备

将新疆黑山煤原煤粉碎至 100 目,样品采用化学方法进行脱灰,即先用浓盐酸浸泡 24h,然后在水浴上加热蒸发至近干,加入浓氢氟酸浸泡 24h 以上,最后采用减压过滤并用热蒸馏水水洗 3 次以上,滤物经真空干燥后备用。然后使用天平称量 100 g 上述处理后的煤样,装于 1000 mL 圆底烧瓶中,加入新配制的 CS_2 -NMP(1: 1, 体积比)混合溶剂 800 mL,在室温下搅拌萃取 90 小时,达到萃取平衡。减压抽滤,将萃取过的煤样与溶剂分离。将得到的萃余煤样残渣在超声波条件下用丙酮振荡洗涤约 30 min 以除去残留的混合溶剂,过滤分离,用丙酮洗涤滤饼 5 次,最后将得到的残渣滤饼在 100 °C 真空中干燥至恒重,称重即得实验用萃余煤样。

2.3 萃余煤处理染料废水试验

用天平准确称量孔雀石绿、对苯二胺两种染料各 0.1000 g,装于 1000 mL 容量瓶中,分别配制成质量浓度为 100 mg/L 的染料废水。

取一定量、一定浓度的单体染料溶液,向其中投加一定量的萃余煤,在一定温度下恒温搅拌 90 min。

废水浓度采用分光光度法测定,根据标准曲线计算吸附剂吸附量和脱色率。

脱色率 $R(\%)$, 吸附量 q 分别按下式计算:

$$R = (1 - A/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

$$q = V(C_0 - C)/m \quad (2)$$

式中:

A_0 为染料废水处理前测定的吸光度;

A 为处理后的吸光度;

C_0 为处理前染料模拟废水浓度(mg/L);

C 为处理后染料模拟废水浓度(mg/L);

V 为染料废水体积(L);

m 为吸附剂用量(g)。

3 结果与讨论

3.1 二种单体染料的标准曲线

孔雀石绿、对苯二胺两种单体染料的最大吸收波长分别为 617 nm, 239 nm, 标准曲线如图 1、2 所示。标准曲线方程分别为: $y_1 = 0.1244x$; $y_2 = 0.0751x$ 。

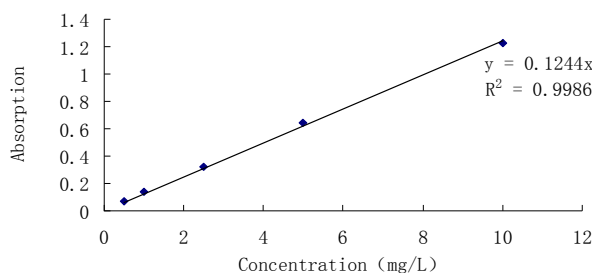


Figure 1. Concentration of malachite green/mg.L⁻¹

图 1. 孔雀石绿溶液标准曲线

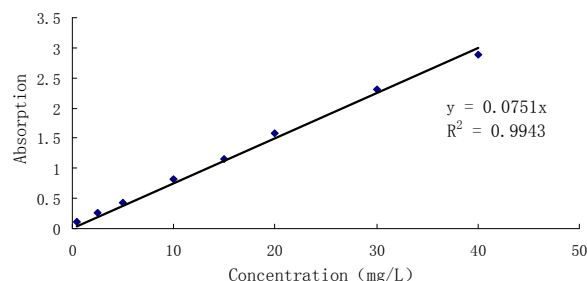


Figure 2. Concentration of p-phenylenediamine/mg.L⁻¹

图 2. 对苯二胺溶液标准曲线

3.2 萃余煤对单体染料脱色率的影响

3.2.1 吸附时间对脱色率影响的研究

萃余煤对不同单体染料的吸附时间-脱色率曲线见图 3 所示,随着时间的延长,萃余煤对单体染料的脱色率均逐渐增加,一定时间之后不再变化,吸附达到平衡。萃余煤对孔雀石绿的吸附平衡时间为 120 min,对苯二胺的吸附平衡时间为 90 min 左右。

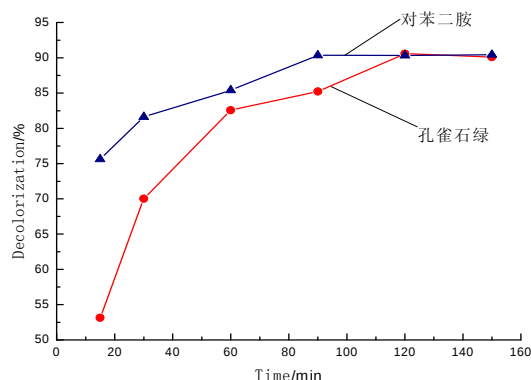


Figure 3. Influence of adsorption time on the decolorization

图 3. 吸附时间对脱色率的影响

(实验条件为: 染料的初始浓度为 100mg/L, 体积为 100mL, 萃余煤的添加量为 1.0g, 不调节 pH, 室温。)

3.2.2 温度对脱色率的影响

废水的温度与脱色率的关系见图 4 所示。由图可见, 随着温度增加, 脱色率总的变化趋势是随着温度的升高而增加, 但是影响的幅度不明显。对于两种单体染料来说, 在室温的条件下, 脱色率已经都在 90% 以上, 所以实际吸附温度控制在室温。

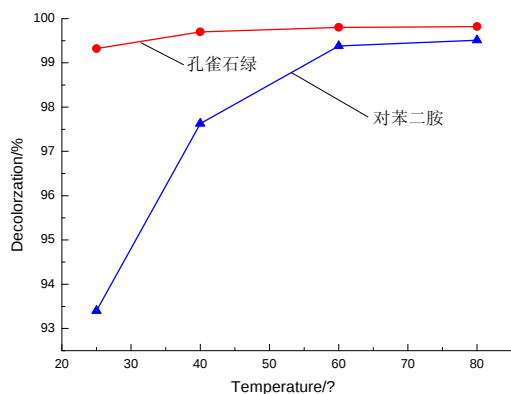


Figure 4. Influence of temperature on the decolorization

图 4. 温度对脱色率的影响

(实验条件为: 染料的初始浓度为 100mg/L, 体积为 100mL, 萃余煤的添加量为 1.0g, 不调节 pH, 吸附时间为 90min。)

3.2.3 萃余煤添加量对脱色率的影响

不同用量的萃余煤与脱色率的关系见图 5 所示。从图中可见, 对孔雀石绿的脱色率在 0.5g/100mL 的添加量之后, 随着量的增加脱色率不再增加, 吸附达到平衡, 而对苯二胺则在 1.0g/100mL 的添加量时才达到

吸附平衡。因此, 当萃余煤在吸附浓度为 100mg/L 的孔雀石绿和对苯二胺两种单体染料时, 添加量分别为 0.5g/100mL、1.0g/100mL。

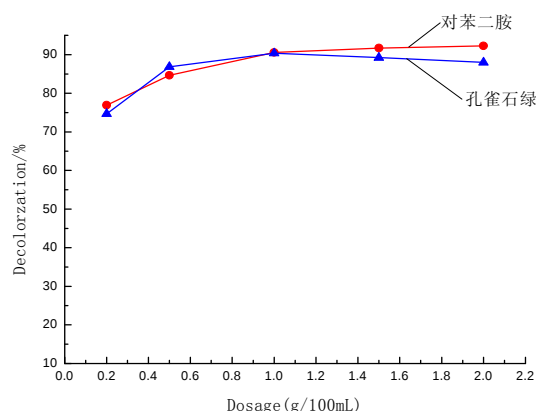


Figure 5. Influence of dosage of residue on the decolorization

图 5. 萃余煤添加量对脱色率的影响

(实验条件为: 染料的初始浓度为 100mg/L, 体积为 100mL, 不调节 pH, 室温, 吸附时间为 90min。)

3.2.4 染料的 pH 值对脱色率的影响

染料废水的 pH 与脱色率的关系见图 6。由图可知, 孔雀石绿在整个 pH 调节范围内, 脱色率的变化均不明显。而对苯二胺在 pH 大于 6 的范围内, 其脱色率随着 pH 值的上升而下降, pH 小于 6 的时候, pH 对脱色率的影响不明显。因此, 用萃余煤对孔雀石绿染料脱色吸附时 pH 对其基本无影响; 而对对苯二胺来说, pH 小于 6 时才能达到较好吸附效果。

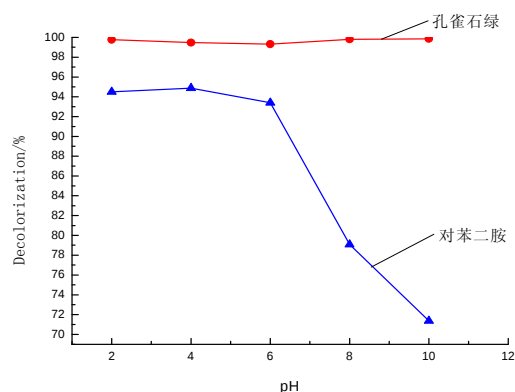


Figure 6. Influence of pH on the decolorization

图 6. pH 对脱色率的影响

(实验条件为: 染料的初始浓度为 100mg/L, 体积为 100mL, 萃余煤的添加量为 1.0g, 室温, 吸附时间为 90min。)

3.2.5 染料初始浓度对脱色率的影响

单体染料初始浓度与脱色率的关系如图 7 所示。由图可见, 随着染料浓度的增加, 萃余煤对单体染料的吸附率下降, 在浓度低于 100 mg/L 的范围内, 脱色率随着初始浓度的增加而下降的幅度不是很大, 当浓度超过 100 mg/L 之后, 随着初始浓度的增加, 脱色率明显下降。这是因为随着染料浓度的增加, 吸附剂对染料的吸附量增加, 当染料浓度增大到一定值时, 吸附量达到最大, 随后不再发生明显变化, 但剩余染料的浓度不断增加, 因此脱色率不断下降。实验将萃余煤对单体染料吸附实验的最佳浓度设定为 100 mg/L。

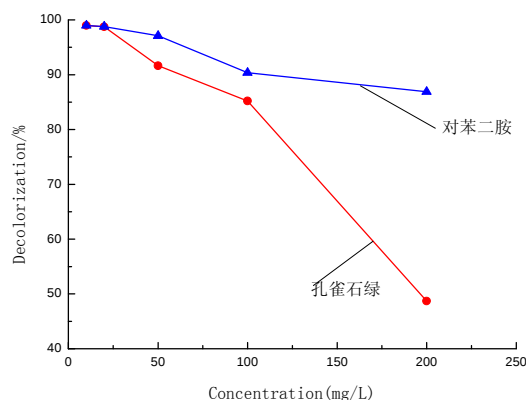


Figure 7. Influence of concentration on the decolorization

图 7. 初始浓度对脱色率的影响

(实验条件为: 体积为 100mL, 萃余煤的添加量为 1.0g, 不调节 pH, 室温, 吸附时间为 90min。)

4 结论

1 新疆黑山萃余煤对模拟的染料废水具有良好的吸附效果。

2 孔雀石绿的最佳吸附条件为: 室温, pH 为 2~10, 染料初始浓度为 100 mg/L, 吸附时间为 120min, 萃余煤的添加量为 0.5g/100mL; 对苯二胺的最佳吸附条件为: 室温, pH 小于 6, 染料初始浓度为 100 mg/L, 吸附时间为 90min, 萃余煤的添加量为 1.0g/100mL。在上述条件下可有效解决孔雀石绿和对苯二胺溶液的脱色问题, 脱色率可达 90% 以上。

3 通过比较我们前期做的活性炭吸附相关实验 (在另外欲投论文中有述), 在同等条件下, 基本能达到活性炭的吸附效果。

References (参考文献)

- [1] V.K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*, 90 (2009) 2313-2342.
- [2] Ting-Chu Hsu. Adsorption of an acid dye onto coal fly ash. *Fuel* 87 (2008) 3040-3045.
- [3] Li Jisen, Xu Xiufeng. The Adsorption of Organic Pollutant in Wastewater Over Activated Carbon[J]. *Clean Coal Technology*, 2007, 13 (4): 66-68. 李继森, 徐秀峰. 活性炭吸附处理染料废水的应用研究[J]. *洁净煤技术*, 2007, 13 (4): 66-68.
- [4] An Shijie, Sun Yimin. Test of Dyeing Wastewater Adsorption by Sugarcane Residues [J]. *INDUSTRIAL WATER & WASTEWATER*, 2007, 38 (6): 81-83. 安世杰, 孙宜敏. 甘蔗渣对染料废水的吸附试验研究[J]. *工业用水与废水*, 2007, 38 (6): 81-83.
- [5] Takanohashi T, Yanagida T, Iino M. Extraction and Swelling of Low-rank Coals with Various Solvents at Room Temperature. *Energy & Fuel*, 1996, 10: 1128-1132.
- [6] Shen Jun, Li Xiaoyan, et al. Extraction Yield of Different Rank Coal in CS₂-NMP and Their Relation with Coals Property [J]. *COAL CONVERSION*, 2005, 28 (3): 1-4. 申峻, 李小燕等. 不同煤阶煤的 CS₂-NMP 萃取率及煤性质的关联[J]. *煤炭转化*, 2005, 28 (3): 1-4.
- [7] Liu Chanmin, Zong Zhimin, Wei Xianrong, et al. Effect of water treatment under ultrasonic irradiation on the extraction yields of dongshen coal in the CS₂/NMP mixed solvent [J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2008, 28 (1): 32-35. 刘缠民, 宗志敏, 魏贤勇等. 东胜煤超声水處理对 CS₂/NMP 萃取率的影响[J]. *西安科技大学学报*, 2008, 28 (1): 32-35.
- [8] Hengfu Shui, Zhicai Wang, Gaoqiang Wang. Effect of hydro-thermal treatment on the extraction of coal in the CS₂/NMP mixed solvent. *Fuel* 85 (2006) 1798-1802.