

# 石棉摩擦材料废弃物制吸附剂对染料的吸附研究

赵玉明 梁 霖 黄 华

(南京大学环境科学与工程系, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093)

**摘 要** 以石棉摩擦材料加工废弃物为材料制得的吸附剂, 在色度 50000 倍的溶液中对阳离子黄 X-5GL 的静态吸附量为 159.68mg/g; 在色度 5000 倍的溶液中对阳离子艳蓝 RL 的静态吸附量为 79.68mg/g; 对毛纺厂腈纶染缸废水的处理量可达 280m<sup>3</sup>/g; 对活性染料亦有较好的吸附效果. 吸附饱和后的吸附剂可通过后处理实现资源化.

**关键词** 石棉摩擦材料, 吸附, 阳离子染料, 活性染料.

石棉摩擦材料是我国工业用磨擦材料的主要品种. 在其加工过程中, 要产生约 10%—15% 的废弃物, 仅南京附近地区每年产生该类废弃物千吨以上. 除少量利用外, 大部分被抛弃, 造成严重的环境污染和资源浪费. 高分子材料经高温处理可制得炭质吸附剂<sup>[1]</sup>, 无机镁化合物可制得对染料吸附性能良好的镁型吸附剂<sup>[2]</sup>, 三价铁盐对染料水亦有较好的吸附脱色作用<sup>[3]</sup>. 石棉摩擦材料废弃物一般含 30% 左右的高分子材料、50% 左右石棉、少量的无机添加剂和微量的有色金属, 石棉的主要成份是镁硅酸盐. 因此, 石棉摩擦材料废弃物可以制成炭-镁复合型吸附剂. 研究表明, 该复合型吸附剂对阳离子染料和活性染料具有很好的吸附效果.

## 1 实验方法

### 1.1 吸附剂制备

(1) 将石棉摩擦材料废粉(块状的需先经粉碎)与添加剂混合后过筛、称量, 置于带盖的瓷坩锅中, 略压紧, 尽量装满以减少坩锅中剩余空气量.

(2) 将坩锅置于马沸炉中, 按一定的速度升温, 到设定温度后, 保温若干时间, 再自然降温至室温, 取出并称量, 计算烧失率. 成品吸附剂为青灰色, 烧失率为 31%—32%.

### 1.2 吸附性能实验

(1) 以静态吸附实验筛选吸附剂.

(2) 用筛选出的吸附剂作动态吸附实验和吸附等温线.

(3) 以重铬酸钾法测定 COD 值, 以稀释倍数法测定色度.

## 2 实验结果

### 2.1 处理温度对吸附效果的影响

用不同处理温度和不同添加剂量的自制吸附剂对模拟染料废水进行吸附实验. 1<sup>#</sup>—5<sup>#</sup> 吸附剂的添加剂量相同, 处理温度不同; 6<sup>#</sup> 与 5<sup>#</sup> 处理温度相同, 但 6<sup>#</sup> 的添加剂用量少于 5<sup>#</sup>. 添加剂的作用仅是改变高温处理气氛, 从实验结果看, 用量过多并无好处. 表 1—表 3 是上述各吸附剂对模拟染料废水的吸附效果, 可以看出, 在添加剂用量相同时, 吸附剂的处理温度越高, 吸附效果越好. 这是因为, 石棉摩擦材料废弃物中的主成分石棉在 640 左右开始脱羟基, 750 左右羟基全部脱除, 其结构完全破坏<sup>[4]</sup>, 生成的镁、铁等氧化物在吸附、絮凝中起了主要作用. 这从表 4 中亦可看出, 处理温度越高, 吸附剂的蒸馏水悬浊液的 pH 值越高, 说明处理温度越高, 生成的金属氧化物越多, 使其水悬浊液呈碱性. 处理温度 600 以下制成的吸附剂, 则主要依靠其中所含的高分子物质炭化生成的多孔性物质进行吸附.

表 1 不同吸附剂对活性红 X-3B 的吸附<sup>1)</sup>

| 吸附剂   | 处理温度/<br>度/ | 吸附固液比 | 处理后水色度/ 倍 | 脱色率 / % |
|-------|-------------|-------|-----------|---------|
| 1 号   | 450         | 1 40  | 500       | 53.33   |
| 2 号   | 500         | 1 40  | 200       | 83.33   |
| 3 号   | 600         | 1 40  | 200       | 83.33   |
| 4 号   | 700         | 1 40  | 100       | 91.67   |
| 5 号   | 800         | 1 40  | 50        | 95.83   |
| 片状活性炭 |             | 1 40  | 50        | 95.83   |

1) 实验液色度为 1200 倍, 室温摇振 12h, 片状活性炭为化学纯(下同)

表 2 不同吸附剂对阳离子黄 X-5GL 的吸附<sup>1)</sup>

| 吸附剂   | 处理温度/<br>度/ | 吸附固液比 | 处理后水色度/ 倍 | 吸附量 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 脱色率 / % |
|-------|-------------|-------|-----------|---------------------------------------|---------|
| 1 号   | 450         | 1 40  | 10000     | 128                                   | 80      |
| 4 号   | 700         | 1 40  | 4000      | 147.2                                 | 92      |
| 6 号   | 800         | 1 40  | 100       | 159.68                                | 99.8    |
| 片状活性炭 |             | 1 40  | 10000     | 128                                   | 80      |

1) 实验液色度为 50000 倍, 室温摇振 8h

表 3 不同吸附剂对阳离子艳蓝 RL 和吸附<sup>1)</sup>

| 吸附剂   | 处理温度/<br>度/ | 吸附固液比 | 处 理 后 水 |      | 吸附量 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 脱色率 / % |
|-------|-------------|-------|---------|------|---------------------------------------|---------|
|       |             |       | 色度/ 倍   | pH   |                                       |         |
| 4 号   | 700         | 1 40  | 20      | 7—8  | 79.68                                 | 99.6    |
| 5 号   | 800         | 1 40  | 38      | 9—10 | 79.52                                 | 99.4    |
| 6 号   | 800         | 1 40  | < 20    | 8—9  | > 79.68                               | > 99.6  |
| 片状活性炭 |             | 1 40  | 2000    | 中性   | 48                                    | 60      |

1) 实验液色度为 5000 倍, 室温摇振 8h

表 4 不同吸附剂的蒸馏水悬浊液的 pH 值

| 吸附剂 | 悬浊液 pH 值 |
|-----|----------|
| 1 号 | 6.5—7    |
| 3 号 | 7—7.5    |
| 4 号 | 7.5—8    |
| 5 号 | 8.5—9    |
| 6 号 | 8.5—9    |

2.2 吸附方式的选择

选择 6<sup>#</sup> 吸附剂做吸附等温线和吸附平衡曲线, 结果见图 1—2. 从图 2 可看出, 该吸附剂的吸附平衡曲线斜率变化较平缓, 吸附平衡时间较长, 表明采用柱吸附法增大接触浓度可以取得较好效果. 为此, 用直径 10mm 的吸附柱,

分别对阳离子艳红 FG、阳离子艳蓝 RL 的阳离子黄 X-5GL 配制的模拟废水进行吸附实验. 各染料浓度均为 200mg/L, 温温, 流速 0.7ml/min, 结果见图 3.

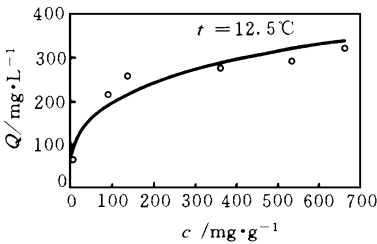


图 1 对阳离子艳红 FG 的吸附等温线

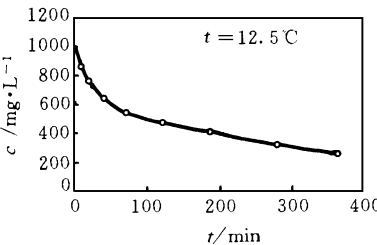


图 2 对阳离子艳红 FG 的吸附平衡曲线

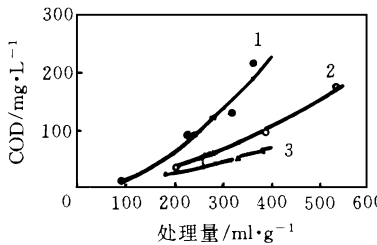


图 3 6<sup>#</sup> 吸附剂对阳离子艳红 FG、阳离子艳蓝 RL、阳离子黄 X-5GL 的柱吸附结果  
1. X-5GL 2. RL 3. FG

2.3 酸度对吸附效果的影响

配制浓度为 200mg/L 模拟废水, 固液比为 1 160, 室温摇振 12h. 结果表明酸度对吸附效果的影响主要取决于染料本身而不是吸附剂. 该吸附剂可适用的酸度范围较广, 但由于其主要成分为无机氧化物, 所以不宜在强酸性条件下使用(图 4).

2.4 对毛纺废水的吸附

表 5 是 6<sup>#</sup> 吸附剂对某毛纺厂腈纶染缸废

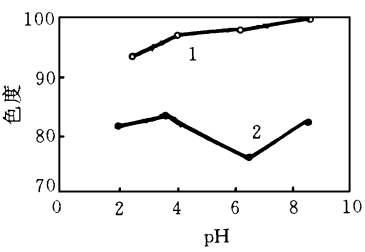


图 4 酸度对吸附效果的影响  
1. FG 2. 活性红 X-3B

水的吸附实验结果. 该废水含 3 种阳离子染料以及柔软剂、匀染剂、分散剂等, 原水为淡蓝色, COD313.6mg/L, pH6.3. 结果表明, 在不进行任何预处理的情况下, 以固液比 1 280 吸附处理该废水, 可一次达标.

表 5 6# 吸附剂对腈纶染缸废水的处理结果

| 级分体积<br>/ ml | 处 理 后 水                   |     |     | COD 去除率<br>/ % |
|--------------|---------------------------|-----|-----|----------------|
|              | COD/ mg · L <sup>-1</sup> | 外观  | pH  |                |
| 0—140        | 104                       | 近无色 | 7.6 | 66.8           |
| 140—300      | 123.3                     | 近无色 | 7.0 | 60.7           |
| 300—560      | 195.3                     | 近无色 | 6.8 | 37.7           |
| 560—880      | 237.9                     | 微 黄 | 6.8 | 24.1           |

2.5 饱和吸附剂的后处理

(上接第 62 页)

化十分缓慢且水化反应不完全, 体系中的自由水蒸发后留下大量的原充水空间, 在水泥石结构上表现为孔隙率较大, 结构的致密化程度低, 因此水泥强度较低: 掺入激发剂后, 煤矸石在碱性物质的作用下得到了较为充分的水化, 其水化产物不断填充于原水空间, 使结构不断致密化, 故水泥石的孔隙率较小, 结构的致密表现为水泥强度较高.

普通硅酸盐水泥的水化热主要来自于水泥熟料的水化. 在大掺量煤矸石水泥中, 水泥熟料仅为 35%. 煤矸石作为一种具有潜在活性的物质, 其水化热是很低的, 故大掺量煤矸石水泥的水化热较低, 是一种低热水泥.

工业印染废水一般都含有多种不同性质的染料和印染助剂, 以吸附方式处理这些废水时, 脱附下的吸附质很难再利用, 反而易造成二次污染. 将饱和后的吸附剂经高温处理、多步物化分离, 提取出镁、铜、锌盐等(另文介绍), 从而实现石棉摩擦材料废弃物的完全资源化. 在这一过程中, 吸附的有机物亦被高温分解, 不会产生二次污染. 同时, 由于该过程可在专门工厂内进行, 使用单位不需建设脱附装置, 从而使处理装置简单化, 运行费用等可大幅度降低.

3 结 论

研究表明, 石棉摩擦材料废弃物制得的吸附剂对阳离子染料、活性染料等有良好的吸附去除效果, 且价格低廉, 仅为活性炭的 25%—30%, 为染料及印染等废水处理提供了一种以废治废的新吸附剂.

参 考 文 献

1 北川浩. 日本化学会 K, 1974, 7: 1336  
2 凌金珠等. 环境科学, 1982, 3(4): 17  
3 谢宝爱等. 上海环境科学, 1993, 12(4): 27  
4 王小俐. 硅酸盐通报, 1985, 13(1): 117

3 结 论

- (1) 采用激发剂可制成煤矸石掺量达 60%, 强度达 425# 的大掺量煤矸石水泥. 这种水泥的标准稠度需水量、凝结时间、安定性等物理性能能够满足国家标准和实际工程的需要.
- (2) 大掺量煤矸石水泥属低热水泥, 能够用于大体积混凝土工程.

参 考 文 献

1 S · N · 戈什著, 扬南如等译. 水泥技术进展. 北京: 中国建筑业出版社, 1986: 198—223  
2 F · M · 李著, 唐明述等译. 水泥和混凝土化学. 北京: 中国建筑业出版社, 1980: 514—559  
3 甘智和等. 工业废渣建筑材料. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 322—335  
4 徐彬. 固态碱组分碱矿渣水泥的研究及其水化机理和性能研究. 清华大学博士学位论文, 1995

in lab..  $0.01\text{m}^3/\text{m}^3$   $\text{SO}_2$  is absorbed in a glass absorber with liquor of manganese waste slag. Under the condition of solid-liquid ratio  $\text{SO}_2:1:5$ , pH 1.8—2.2 and  $\text{SO}_2$  absorption efficiency

90%,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  has been produced by primary crystallization of the absorption mother liquor. The products analysed have a purity of 94%  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Keywords:** sulfur dioxide, manganese waste slag, wet desulphurization.

### Research of Large Gangue Content Cement.

Xu Bin et al. (Dept. of Material Science, Southwest Institute of Technology, Mianyang 621002): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 61—62

By means of activator, a kind of large gangue content cement was obtained, which gangue content is 60% and  $R_{28}$  is up to 49.6 MPa. The physical property such as normal consistency water demand, setting time and soundness of cement can meet the standard. The hardened cement has lower porosity of  $0.0413\text{cm}^3/\text{g}$  and lower hydrate heat which is  $253\text{kJ/kg}$ .

**Keywords:** large gangue content cement, activator, physical and mechanics property, porosity, hydrate heat.

### Study on a Dye Adsorption Made from Waste Asbestos Friction Materials.

Zhao Yuming et al. (State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, Dept. of Environ. Sci. and Eng., Nanjing Univ., Nanjing, 210093): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 63—65

A kind of new adsorbent was made from waste asbestos friction materials. The static adsorption capacity for cation yellow X-5GL is  $159.68\text{mg/g}$  in its aqueous solution which chromaticity is 50000, and the adsorption capacity for cation blue RL is  $79.68\text{mg/g}$  in its solution which chromaticity is 5000. The treating amount for waste water generated in the dyeing process from woolen textile factory can be as high as  $280\text{ml/g}$ . This adsorbent can also effectively adsorb reactive dye, and can be easily regenerated through aftertreatment when saturated adsorption is reached.

**Keywords:** asbestos friction materials, adsorption, cation dye, reactive dye.

**Study on the Treatment of Skin Wastewater by Sequencing Batch Reactor.** Zhu Shuqin et al. (Qiqihar Environ. Protection Sci. Research Institute, and Qiqihar Environ. Supervision Station, Qiqihar 161005): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 66—67

Laboratory studies indicated that experimental conditions: simulating waste water temperature  $20^\circ\text{C}$ , DO  $2\text{mg/L}$ ,  $\text{COD}_\text{Cr}$   $1500\text{mg/L}$ ,  $\text{BOD}_5$   $900\text{mg/L}$ , MLSS  $2100\text{mg/L}$ . After 4 hours period aeration, the  $\text{COD}_\text{Cr}$  dropped toward about  $100\text{mg/L}$ ,  $\text{BOD}_5$  toward about  $40\text{mg/L}$ , the concentration of sludge increased from  $2100\text{mg/L}$  to about  $2600\text{mg/L}$ . Experimental results showed that sequencing batch reactor system to be operated in a limit aeration schedule can not cause sludge increase rapidly.

**Keywords:** sequencing batch reactor,  $\text{COD}_\text{Cr}$ ,  $\text{BOD}_5$ , MLSS, limit aeration, sludge expansion.

### GC Analytical Method for Acidic Phosphate Ester.

Deng Nansheng et al. (Dept. of Environ. Sci., Wuhan Univ., 430072): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 68—70

Derivation methods of quaternary ammonium salt thermolysis, silanization, methyl iodide-esterification and diazomethane-esterification for acidic phosphate ester were compared in this paper. Results indicated that methyl iodide-esterification is the best derived method. GC quantitative analysis of this method was systematically studied and a simple, quick, precise and high-sensitivity GC analytical method was developed. Percent recovery of P507 is 97.0%—111% and its detection limit is  $0.92\text{ng}$  through this method. Percent recovery of P204 is 94.8%—97.8% and its detection limit is  $1.33\text{ng}$ . With the establishing of this method, the studies on the behavior of organophosphorus extracting agents especially the acidic phosphates in water environment reach a new level.

**Keywords:** organophosphorus extracting agent, acidic phosphate ester, GC, derivation.

### Dry and Wet Deposition of Elemental Mercury Measured by Moss Bag near a Mercury Mine.

Tan Hong et al. (Guizhou Research Centre of