

学校编码: 10384

密级_____

学号: 22620071152351

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

膨润土和高岭土吸附处理电子工业
清洗废水的实验研究

Study on Adsorption of Electronic Industry Cleaning
Wastewater by Bentonite and Kaolin

金 佳

指导教师姓名: 景有海 副教授

专 业 名 称: 环 境 工 程

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩时间: 2010 年 6 月

2010 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

电子工业清洗废水的处理是现今工业废水处理的难题之一，因为清洗废水含有的清洗剂，很难被生物降解，且对各种生物具有一定的毒害作用。目前，处理清洗废水的工艺很多，如，氧化分解法、泡沫分离法、活性炭吸附法、膜生物反应器等。本课题采用膨润土、高岭土原土及酸活化后膨润土，对厦门市某电子工业企业所用清洗剂的配制废水进行吸附处理实验。重点研究了膨润土酸活化的影响因素以及上述粘土矿物的吸附效果和主要影响因素，并进一步与超声预处理、混凝沉淀工艺组合处理清洗废水，探讨了组合工艺的可行性。经过实验研究，初步得到以下结论：

(1) 高岭土、膨润土原土对电子工业清洗废水中的 COD_{Cr} 的去除效果在 50%~60% 间，膨润土比高岭土去除效果好。pH 值、投加量、反应时间、废水初始浓度等对吸附处理效果都有显著影响。在 pH 值为 3，初始浓度为 723 mg/L，投加量为 5 g/L，反应时间为 50 min 的条件下，膨润土原土 COD_{Cr} 的去除率能达到 60% 以上；而在原始 pH 值，初始浓度为 723 mg/L，投加量为 20 g/L，反应时间为 1 h 的条件下，高岭土原土 COD_{Cr} 去除率能达到 50%。膨润土吸附能较好地拟合 Temkin 吸附等温线方程，高岭土吸附能较好地拟合 Freundlich 等温线方程，两者反应均为自发进行的吸热反应，反应动力学都能拟合拟二级动力学模型。

(2) 用体积浓度为 15% 的硫酸，在固液比为 1:4，反应时间为 4 h 的条件下对膨润土进行酸活化能够取得最佳效果。酸活化膨润土对清洗废水的 COD_{Cr} 去除比膨润土原土有少许提高，其静态吸附能较好地拟合 Temkin 吸附等温线模型。其吸附反应速率较快，在 pH 值为 6~9 范围内、初始浓度为 723 mg/L、投加量为 4 g/L、反应时间为 40 min 的条件下， COD_{Cr} 去除率能达到 68% 左右。

(3) 分别将膨润土原土和酸活化膨润土吸附法与超声预处理、混凝沉淀等其它废水处理单元联用，处理电子工业清洗废水效果良好，最终选择超声预处理-膨润土原土吸附-混凝沉淀工艺联合处理清洗废水。

关键词：清洗废水；膨润土；高岭土；吸附处理；混凝沉淀

ABSTRACT

Electronic industry cleaning wastewater is one of the difficulties of industrial wastewater treatment now. Because cleaning wastewater contains cleaning agents which is not easily biodegradable and has some toxic which effects on various biological. Currently, there are a lot of cleaning wastewater treatment processes, such as oxidative decomposition, foam separation, activated carbon adsorption, and membrane bioreactor. In this paper, bentonite, kaolin and acid activated bentonite were used as adsorbent to adsorb the concentrated industrial detergent added with water. The research contains two objectives. One is to study the factors of acid activation of bentonite and the adsorption of clay minerals. The other is to study the feasibility of combining the adsorption process, coagulation and ultrasound to treat electronic industry cleaning wastewater. Through experimental research, the preliminary conclusions are as follows:

(1) The COD_{Cr} remove rate of kaolin or bentonite absorbing electronic industry cleaning wastewater is between 50%~60%. The result of bentonite adsorption is better than kaolin. Dosages of clay minerals, pH value, reaction time, and initial concentration of cleaning wastewater have significant influences on treatment process. When the pH is 3, the dose of bentonite is 5 g/L, the reaction time is 50 min, and the incipient concentration is about 723 mg/L, the COD_{Cr} could be removed by 60%. When in the origin pH, the dose of kaolin is 20 g/L, the reaction time is 1 h, and the incipient concentration is about 723 mg/L, the COD_{Cr} could be removed by 50%. The reaction of bentonite can be well fitted by Temkin adsorption isotherm equation, while the reaction of kaolin can be well fitted by Freundlich adsorption isotherm equation. Both reactions are spontaneous and endothermic reactions, and the reaction kinetics can be better described by pseudo-second order kinetics model.

(2) Under the conditions of the volume concentration of 15% sulfuric acid, 1:5 of the solid-liquid ratio, 4 h of reaction time, acid activated bentonite can achieve the best results. Acid activation bentonite removes COD_{Cr} slightly higher than the original bentonite; adsorption can be well fitted by Temkin isotherm equation. Under the conditions of the pH value of 6 to 9, 40 min of reaction time, the initial concentration

of 723 mg/L, the dosage of 4 g/L, its removal rate of COD_{Cr} can reach 68%.

(3) Combined bentonite and acid activated bentonite adsorption with ultrasound wave, coagulation respectively. It shows that the process can treat the electronic industry cleaning wastewater very well. Eventually, bentonite-ultrasound-coagulation process was chosen to treat electronic industry cleaning wastewater.

Keywords: Cleaning wastewater; Bentonite; Kaolin; Adsorption treatment; Coagulation;

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 电子工业清洗废水的水质特点及危害.....	1
1.1.1 清洗废水的来源.....	1
1.1.2 清洗废水的水质特点.....	1
1.1.3 清洗废水的危害.....	1
1.2 国内外电子工业清洗废水处理技术研究现状.....	3
1.2.1 物化法.....	3
1.2.2 生物法.....	6
1.3 电子工业清洗废水处理工艺实例.....	7
1.3.1 国内处理电子清洗废水的工艺流程.....	8
1.3.2 比较各种不同处理方法.....	10
第二章 膨润土和高岭土概述	11
2.1 膨润土和高岭土概述.....	11
2.1.1 膨润土概述.....	11
2.1.2 高岭土概述.....	17
2.2 课题的研究内容及技术路线.....	18
2.2.1 研究目标.....	18
2.2.2 研究内容.....	18
2.2.3 技术路线.....	19
第三章 膨润土和高岭土吸附处理电子工业清洗废水	20
3.1 实验材料及仪器.....	20
3.1.1 主要实验仪器.....	20
3.1.2 主要实验试剂.....	20
3.1.3 废水配制.....	20
3.2 实验方法.....	21
3.2.1 膨润土或高岭土吸附处理电子工业清洗废水.....	21

3.2.2 分析项目及方法	25
3.3 结果与讨论	25
3.3.1 正交实验结果	25
3.3.2 投加量对 COD _{Cr} 去除率的影响	26
3.3.3 吸附反应时间对 COD _{Cr} 去除率的影响	28
3.3.4 pH 值对 COD _{Cr} 去除率的影响	29
3.3.5 吸附等温线	31
3.3.6 吸附热力学	35
3.3.7 吸附动力学	36
3.3.8 实验结果的重现性	38
3.4 本章小结	39
第四章 酸活化膨润土处理电子工业清洗废水	40
4.1 实验材料及方法	40
4.1.1 主要实验仪器	40
4.1.2 主要实验试剂	40
4.1.3 废水配制	40
4.2 实验方法	40
4.2.1 酸活化膨润土制备	40
4.2.2 酸活化膨润土吸附处理电子工业清洗废水实验	41
4.2.3 粘土矿物与活性炭的吸附效能比较	42
4.2.4 分析项目及方法	42
4.3 结果与讨论	43
4.3.1 酸活化膨润土的制备	43
4.3.2 酸活化膨润土吸附处理电子工业清洗废水的实验结果	45
4.3.3 粘土矿物与活性炭的吸附效能比较	51
4.4 本章小结	53
第五章 超声-吸附-混凝沉淀联合处理电子工业清洗废水	54
5.1 实验材料及方法	54
5.1.1 主要实验仪器	54
5.1.2 主要实验试剂	54
5.1.3 废水配制	54
5.2 实验方法	54

5.2.1 吸附-混凝沉淀联合处理清洗废水实验	54
5.2.2 超声-吸附-混凝沉淀联合处理清洗废水实验	55
5.2.3 分析项目及方法	55
5.3 结果与讨论	56
5.3.1 吸附-混凝沉淀联合处理清洗废水结果	56
5.3.2 超声-吸附-混凝沉淀联合处理清洗废水结果	58
5.4 本章小结	61
第六章 结论和展望	62
6.1 结论	62
6.2 研究中的不足	63
6.3 研究展望	63
参考文献	64
附 录	69
攻读学位期间发表论文情况	70
致 谢	71

TABLE OF CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 THE CHARACTERISTICS AND HAZARDS OF ELECTRONIC INDUSTRY CLEANING WASTEWATER	1
1.1.1 The source of electronic cleaning wastewater	1
1.1.2 The characteristics of electronic cleaning wastewater	1
1.2.2 The harm of electronic cleaning wastewater.....	1
1.2 STUDY PROGRESS ON TREATING METHODS FOR ELECTRONIC CLEANING WASTEWATER	3
1.2.1 Physical and chemical methods	3
1.2.2 Biological methods	6
1.3 ELECTRONIC INDUSTRY CLEANING WASTEWATER TREATMENT PROCESS CASE 7	
1.3.1 Domestic treatment of electronic industrial cleanin wastewater process ...	8
1.3.2 Compare different treatment	10
Chapter 2 Summary on bentonite and kaolin	11
2.1 SUMMARY ON BENTONITE AND KAOLIN	11
2.1.1 Summary on bentonite	11
2.1.2 Summary on kaolin	17
2.2 OBJECTIVES, CONTENTS AND ROUTE OF THE RESEARCH	18
2.2.1 Objectives of this research	18
2.2.2 Contents of this research	18
2.2.3 Route of this research.....	19
Chapter 3 Study on treatment of electronic cleaning wastewater by bentonite and kaolin adsorption	20
3.1 MATERIALS AND INSTRUMENTS	20
3.1.1 Main instruments	20
3.1.2 Main reagents.....	20
3.1.3 Experimental water confecting	20
3.2 EXPERIMENTAL METHODS OF THIS RESEARCH	21
3.2.1 Adsorption of electronics industry cleaning wastewater by bentonite or kaolin.....	21

3.2.2 Water quality analysis programs and methods.....	25
3.3 RESULTS AND DISCUSSION	25
3.3.1 Orthogonal experimental results	25
3.3.2 Dosage on the removal of COD _{Cr}	26
3.3.3 Adsorption reaction time on the removal of COD _{Cr}	28
3.3.4 pH value on the removal of COD _{Cr}	29
3.3.5 Adsorption isotherms	31
3.3.6 Thermodynamics	35
3.3.7 Adsorption kinetics	36
3.3.8 Results of experimental recurrence.....	38
3.4 CONCLUSION OF THIS CHAPTER	39
Chapter 4 Study on treatment of electronic cleaning wastewater by acid activated bentonite	40
4.1 MATERIALS AND INSTRUMENTS.....	40
4.1.1 Main instruments	40
4.1.2 Main reagents.....	40
4.1.3 Experimental water confecting.....	40
4.2 EXPERIMENTAL METHODS OF THIS RESEARCH	40
4.2.1 Preparation of acid activated bentonite.....	40
4.2.2 Adsorption of electronic industrial cleaning wastewater by acid activated bentonite.....	41
4.2.3 Compared clay minerals with activated carbon.....	42
4.2.4 Water quality analysis programs and methods.....	42
4.3 RESULTS AND DISCUSSION	43
4.3.1 Preparation of acid activated bentonite.....	43
4.3.2 Results of adsorption of electronic industrial cleaning wastewater by acid activated bentonite	45
4.3.3 Results of compared clay minerals with activated carbon.....	51
4.4 CONCLUSION OF THIS CHAPTER	53
Chapter 5 Ultrasound - adsorption - coagulation treatment of electronics industry cleaning wastewater	54
5.1 MATERIALS AND INSTRUMENTS.....	54
5.1.1 Main instruments	54
5.1.2 Main reagents.....	54
5.1.3 Experimental water confecting.....	54
5.2 EXPERIMENTAL METHODS OF THIS RESEARCH	54

5.2.1 Absorption - coagulation treating cleaning wastewater.....	54
5.2.2 Ultrasound - adsorption - coagulation treating cleaning wastewater.....	55
5.2.3 Water quality analysis programs and methods.....	55
5.3 RESULTS AND DISCUSSION	56
5.3.1 Results of absorption - coagulation treating cleaning wastewater.....	56
5.3.2 Results of ultrasound - adsorption - coagulation treating cleaning wastwater	58
5.4 CONCLUSION OF THIS CHAPTER	61
Chapter 6 Conclusion and expectation	62
6.1 CONCLUSIONS OF THE RESEARCH	62
6.2 THE INADEQUATE OF THE RESEARCH	63
6.3 SUGGESTIONS FOR THE FUTURE	63
References.....	64
Appendix.....	69
Paper publishing during graduate.....	70
Acknowledgements.....	71

第一章 绪论

1.1 电子工业清洗废水的水质特点及危害

1.1.1 清洗废水的来源

目前，纵观世界的工业发展，电子工业已成为最具代表性的主导工业之一，并在不断的发展壮大中，然而随着电子工业的发展，电子工业废水也成为危害之一。在电子产品组装焊接过程中，往往会涂敷上助焊剂、焊膏后，再经波峰焊或回流焊焊接后连接成为一个功能组件。由于助焊剂、焊料和环境的影响，板面上滞留下一定量的残余物，这些残余物直接影响了产品的质量，必须进行清洗才能保证电子产品的可靠性、工作寿命和电气性能^[1]。而清洗这些残余物质而产生的废水即为电子工业清洗废水。

清洗废水的来源决定了清洗废水的组成成分，合成洗涤剂 and 电子元件表面的污垢，如焊剂、油、金属屑等都是清洗废水的重要成分。合成洗涤剂是按拟定的配方配制的产品，除其必要成分表面活性剂外，还有复杂的辅助组分包括洗涤助剂和其他助剂。整个清洗过程一般都在水中进行，将洗涤剂和待洗物品一起投入水中，洗涤剂溶解在水中，洗涤液将物品湿润，进而将污垢溶解，在搅拌作用下，污垢被乳化而分散在水中，随着水一起被排放。因此，电子工业清洗废水中的合成洗涤剂最后大部分形成乳化胶体状废水排入自然界^[2]。

1.1.2 清洗废水的水质特点

电子工业清洗废水具有以下特点^[3]：废水成分复杂，废水中的表面活性剂以分散和胶体表面吸附两种形式存在；废水一般呈弱碱性，部分直链烷基苯磺酸钠（LAS）的生产废水呈酸性；表面活性剂进入水体、土壤后能降低两相界面的表面张力，会在界面上产生吸附，从而导致其理化性质的改变；废水中的表面活性剂会造成水面产生大量不易消失的泡沫，还对动植物和人体有害，会降低水中复氧速率和充氧程度，使水质变坏，水体自净受阻。

1.1.3 清洗废水的危害

在电子工业生产过程中，含大量表面活性剂的清洗废水不可避免的排入水

体、土壤环境中,影响整个生态环境。表面活性剂在土壤上的吸附能够显著地改变土壤的物理化学性质,对土壤的表面电势、有效 Hammett 常数及离子强度都有影响。潘根兴^[4]研究了不同浓度阴离子表面活性剂直链烷基苯磺酸钠(LAS)对太湖地区土壤环境理化性质的影响,发现 LAS 显著影响土壤性质,降低土壤环境对苯酚的吸附量,促进了土壤反硝化作用。阳离子表面活性剂在土壤上的吸附,会导致土壤的吸水性降低^[5]。表面活性剂与土壤中各种离子的交换反应会改变土壤溶液的 pH 值。表面活性剂还可与土壤中的重金属发生竞争吸附,当 LAS 浓度高于 50 mg/L 时, LAS 显著降低了土壤中交换态和碳酸盐结合态镉的含量,增加了土壤中铁锰氧化物结合态和有机结合态镉的含量,从而降低了土壤中镉的可移动性和生物有效性^[6]。

有的表面活性剂在土壤中的吸附能力很弱会向下迁移,污染地下水的潜在性也是不容忽视的。当表面活性剂的浓度达到 1 mg/L 时,水体就可能出现持久性泡沫,这些大量不易消失的泡沫在水面形成隔离层,减弱了水体与大气之间的气体交换,致使水体发臭。另外,当进入污水处理厂污水中的表面活性剂达到一定浓度时,会影响曝气、沉淀、污泥硝化等诸多过程,饮用水中含有过多表面活性剂时会有不良的嗅和味,有油腻感^[7]。

废水中的表面活性剂本身对生物具有一定的毒害作用。研究表明最常用的阴离子型表面活性剂直链烷基苯磺酸钠(LAS)对鱼苗、水蚤都有毒性作用,随着烷基疏水链的加长,毒性有所提高^[8,9]。刘红玉等^[10,11]认为当 LAS 的质量浓度小于 1.0 mg/L 时,对稀脉浮萍生长的抑制作用较小;当超过此浓度时,抑制作用急剧增加,严重时,会导致细胞乃至整个植株死亡。高浓度的表面活性剂能够占据幼根吸收营养液中水分和养料的活性表面,阻碍农作物根的正常生长,使其茎叶变得瘦小,影响农作物的产量^[12]。Mieure^[13]和 Kimerle^[9]分别得出 LAS 对蚯蚓和黑鼠产生毒性的浓度为 10 mg/L 和 1.3~2.5 g/kg(C₁₄~C₁₂)。

在日常生活中,人们多少会摄入一定量的表面活性剂。当表面活性剂被吸收后,有可能破坏细胞组织。据研究表明,表面活性剂能引起人们发生过敏反应,并可导致心血管系统、肝和肾的功能病变。服用以洗涤剂为基础材料的药物后,76.2%的后果严重,18.1%的反应轻,5.7%的出现嘴灼痛,流口水,恶心、呕吐等症^[14]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库