

# Fenton 法预处理合成革废水的去除研究

王来春<sup>1</sup>, 钱佳<sup>2</sup>, 熊晓敏<sup>1</sup>, 许柯<sup>1,3</sup>, 王庆<sup>1</sup>

(1. 南京大学宜兴环保研究院, 江苏 宜兴 214200; 2. 江苏中宜金大分析检测有限公司, 江苏 宜兴 214200;

3. 南京大学环境学院, 南京 210023)

**摘要:** 合成革废水中含有大量的二甲基甲酰胺(DMF)等有机污染物,对生物具有毒性危害。采用单因素试验方法,获得 Fenton 反应对 DMF 处理最佳工艺参数为 pH=3、过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)与化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)的质量比  $m=6.69$ 、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与亚铁离子的摩尔比  $n=8$  及反应时间  $t=120$  min,DMF 的平均去除率达 96.18%。在此基础上,利用 Design-Expert 软件中的响应面实验设计原理,设计三因素三水平共 17 组实验,进一步研究确定上述参数对 Fenton 法预处理合成革废水 COD<sub>Cr</sub> 的去除效果。设计并制作针对 DMF 皮革废水有良好降解效果的 Fenton 一体化、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 FeSO<sub>4</sub> 精准投加、pH 精准调控的自动控制系统及集成反应设备,合成革废水的 COD<sub>Cr</sub> 和 DMF 的平均去除率为 71.87% 和 95.78%。

**关键词:** Fenton 反应; 合成革废水; 二甲基甲酰胺(DMF); 自动控制系统

**中图分类号:** X522 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-1807(2024)05-0286-05

皮革企业在鞣制生产过程当中会添加许多化学试剂,导致制革废水成分十分复杂。皮革废水中的二甲基甲酰胺(DMF)化学性质稳定,且有毒性,我国地面水中最高容许浓度推荐值是 25 mg/L<sup>[1]</sup>。DMF 目前作为行业不可或缺的有机溶剂,遇明火、高热可引起燃烧爆炸,能与浓硫酸、发烟硝酸剧烈反应甚至发生爆炸。DMF 接触者可引起中毒,毒性作用主要是消化系统损害,对肝肾功能和生殖功能也存在损害的危险,对肝功能损害最明显,还可引发胃、呼吸道、中枢神经系统病症,对人体和环境安全造成威胁<sup>[2]</sup>。

目前专门针对合成革废水中含有的 DMF 的分解和回收,现有技术已有物化法(吸附<sup>[3]</sup>、膜分离<sup>[4]</sup>)、化学法(催化氧化<sup>[5]</sup>、臭氧氧化<sup>[6]</sup>)、生物法(厌氧污泥池<sup>[7]</sup>、厌氧氨氧化法<sup>[8]</sup>及厌氧/好氧工艺<sup>[9-10]</sup>)等最常用的多种处理技术。但生化处理工艺需使用大量高效微生物菌种,特性高效菌种的培养生产成本高、工艺流程较长、技术操作复杂,同时合成革废水中的 DMF 对微生物的活性具有一定的

抑制作用,难以在合成革行业的废水治理中得到普遍推广和应用。因此,计划采用高氧化能力的 Fenton 反应作为合成革废水的预处理措施,对合成革废水中的高浓度原水进行 Fenton 氧化后,将 DMF 预先分解为小分子化合物,提高废水的 B/C (BOD<sub>5</sub> 和 COD 比值的缩写,该比值表示废水的可生化降解性。BOD<sub>5</sub> 是 5 日生化需氧量,COD 是化学需氧量)比后,再进入后续的多级组合生化反应,从而实现合成革废水的达标排放。Fenton 反应是一种高级氧化技术,是利用 Fenton 试剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 Fe 的催化作用下分解产生·OH,其氧化电位达到 2.8 V,通过电子转移等途径将有机物氧化分解成小分子。同时,二价 Fe 被氧化成三价 Fe 产生混凝沉淀,去除大量有机物 Fenton 反应产生的羟基自由基(HO·)标准电极电位为 2.8 eV,仅次于氟,具有很强的氧化性能。对于酚类有机物,Fenton 试剂可使其转化成 CO<sub>2</sub>。对于芳香族化合物,HO·可以破坏芳香环,形成脂肪族化合物从而消除生物毒性。对于染料,HO·可以直接攻击发色基团,打开染料

**收稿日期:** 2023-12-29

**基金项目:** 江苏省重大科技示范项目(BE 2023687)

**作者简介:** 王来春(1992—),男,安徽滁州人,硕士,中级工程师,研究方向为污水处理与资源化利用;钱佳(1983—),女,江苏宜兴人,高级工程师,研究方向为环境检测与场地环境调查;熊晓敏(1991—),女,安徽安庆人,硕士,中级工程师,研究方向为水环境技术与装备标准化;许柯(1980—),男,湖南衡阳人,博士,教授,研究方向为水处理装备研制及标准化、废水深度处理与资源化;通信作者王庆(1972—),男,河北保定人,博士,研究员级高级工程师,研究方向为水处理技术与装备研发。

发色官能团的不饱和键,使染料氧化分解。经 Fenton 氧化预处理合成革废水的生化性明显提高,废水的毒性大大降低,对废水中有毒有害难降解有机物去除效果显著<sup>[11]</sup>。

本文采用 Fenton 法预处理合成革废水,重点考察 pH 和  $H_2O_2$ 、 $FeSO_4$  的投加量等关键参数对 DMF 等污染物的去除效果,并通过响应面实验设计原理获得对废水中  $COD_{Cr}$  (化学需氧量) 最优工艺参数。设计制作针对皮革对废水有良好降解效果的 Fenton 一体化精准调控的自动控制系统及集成反应设备。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验装置

采用单因素烧杯实验,取 500 mL 废水于烧杯中,调节废水的 pH,依次加入  $H_2O_2$  和  $FeSO_4$ ,搅拌反应 120 min;调节溶液 pH 至 8.5;搅拌反应 30 min;静置 30 min,泥水分离。实验采用间歇方式运行,六联搅拌机搅拌,周期  $T=120+30+30+\Delta t=210$  min ( $\Delta t$  为反应间隔时间,  $\Delta t=30$  min)。

### 1.2 实验用水

实验废水来自江苏太仓某皮革制造公司,主要水质指标见表 1。合成革废水的主要来源有水糝废水、洗塔废水、地面冲洗水及洗桶水。由于合成革表面处理工艺中普遍使用 DMF 作为有机溶剂,其废水一般都含有较高浓度的 DMF。

表 1 合成革废水的水质

指标	平均值	指标	平均值
pH	9.75	氨氮/( $mg \cdot L^{-1}$ )	5
色度	20	总氮(mg/L)	282
悬浮物 SS/( $mg \cdot L^{-1}$ )	12	总磷/( $mg \cdot L^{-1}$ )	0.1
$COD_{Cr}$ /( $mg \cdot L^{-1}$ )	1 960	DMF( $mg \cdot L^{-1}$ )	1 240

通过废水采样器直接取合成革废水贮存池内的废水,冰袋保温 4 h 带至实验室检测水质指标,并在 4 °C 冰柜内保存备用。

### 1.3 分析方法

取反应静置后的上层水样,经超声加热去除溶液中残留的  $H_2O_2$  后再进行分析测试。pH、色度、化学需氧量( $COD_{Cr}$ )、总氮(TN)、氨氮、悬浮物(SS)、总磷(TP),分别按照《水和废水的分析检测方法》(第 4 版增补版)中规定方法检测,DMF 用气相色谱仪检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对 Fenton 反应的影响

在 500 mL 废水样中分别滴加硫酸使废水样的

pH 分别为 2、3、4 和 5 以及 9.75 (原水),然后在废水样中分别投加 15.76 mL 和 6.133 g 的  $H_2O_2$  和  $FeSO_4$ ,再按照 1.1 章节过程进行 Fenton 实验。由图 1 可以看出,在 pH 为 3.01 时,反应结束后废水中的 DMF、TN 和  $COD_{Cr}$  浓度均最低,处理效果最佳,表明此 pH 下 Fenton 反应对合成革废水的去除效果最好。

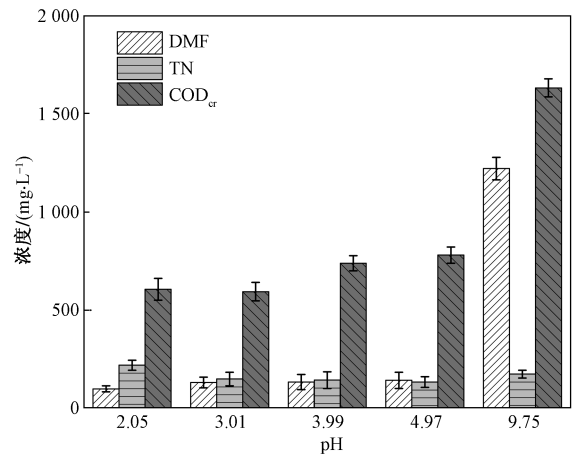


图 1 pH 对 Fenton 实验的影响

### 2.2 药剂投加量对 Fenton 反应的影响

Fenton 反应试剂中  $H_2O_2$  的投加量主要根据合成革废水的  $COD_{Cr}$  浓度水平而定 ( $H_2O_2$  与  $COD_{Cr}$  的质量比以  $m$  计),根据文献调研及前期研究经验,设计 4.46、6.69、8.92、11.15 这 4 个梯度开展实验。在 500 mL、pH=3 的废水样中分别投加 4.47、6.70、8.94、11.17 g 的  $FeSO_4$ ,再分别投加 13.12、19.69、26.25、32.81 mL 的  $H_2O_2$ ,再 1.1 节过程进行 Fenton 试验,结果如图 2(a) 所示。从图中可以看出,在  $m$  为 6.69 的条件下合成革废水的  $COD_{Cr}$  和 DMF 都有最大程度的去除,大于或小于该值,Fenton 的预处理效果都有不同程度的降低。

Fenton 试剂中亚铁离子的投加量主要根据所投加的  $H_2O_2$  的量来定 ( $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  的摩尔比以  $n$  计),根据大量的文献资料及前期研究经验,设计 7、8、10 这 3 个梯度开展实验,在 500 mL、pH=3 的废水样中分别投加 6.13、5.96、3.64 g 的  $FeSO_4$ ,再分别投加 15.76、13.14、13.32 mL 的  $H_2O_2$ ,再按照 1.1 节过程进行 Fenton 实验,结果如图 2(b) 所示。从图中可以看出,在  $n=8$  的条件下合成革废水的  $COD_{Cr}$  和 DMF 也都有最大程度的去除,大于或小于该值,Fenton 实验的预处理效果都有不同程度的降低。

### 2.3 反应时间对 Fenton 反应的影响

在 500 mL、pH=3、 $H_2O_2$  和  $FeSO_4$  投加量为

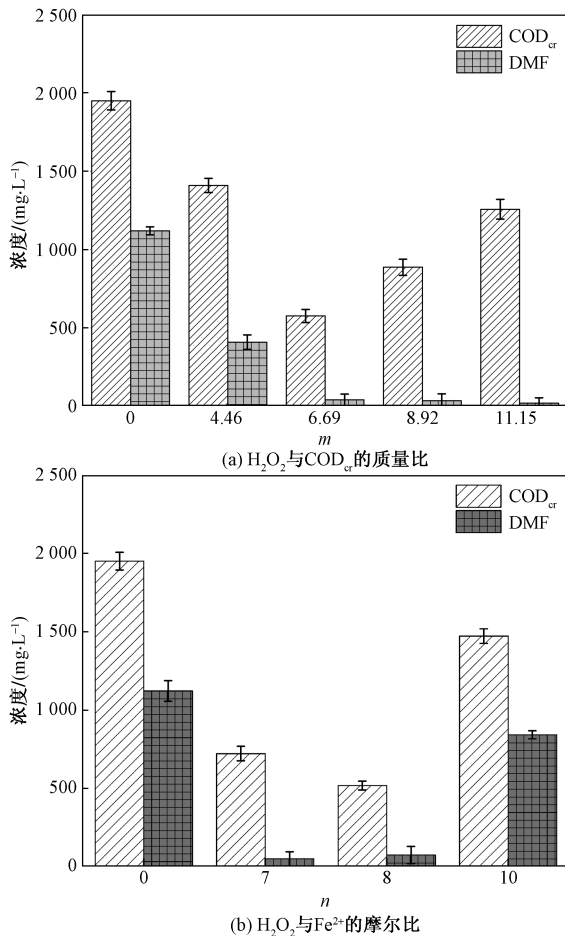


图 2  $H_2O_2$  与  $COD_{Cr}$  的质量比  $m$  和  $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  的摩尔比  $n$  对 Fenton 实验的影响

19.69 mL 和 6.70 g 的条件下分别反应不同的时间。从反应时间对 Fenton 预处理效果的影响来看(图 3), $COD_{Cr}$  的去除率受反应时间的影响较大,反应时间越长, $COD_{Cr}$  的去除率越高,但反应时间对 DMF 去除率的影响不明显,在反应 30 min 时,DMF 已经能迅速降至 100 mg/L 的浓度水平。综合考虑 DMF 和  $COD_{Cr}$  的同时去除,取  $t=120$  min 为最佳反应时间,此时可实现 DMF 和  $COD_{Cr}$  的有效降解,同时尽可能降低因为反应时间延长带来的能耗和反应器有效容积的扩大。

结合前述试验结果,初步选定 Fenton 反应的最优工艺参数为: $pH=3$ , $H_2O_2$  与  $COD_{Cr}$  的质量比  $m=6.69$ , $H_2O_2$  与亚铁离子的摩尔比  $n=8$ ,反应时间  $t=120$  min。

### 2.4 响应面实验设计与结果

在单因素多批次 Fenton 预处理实验中,对合成革废水中的  $COD_{Cr}$  和 DMF 的平均去除率为 47.6% 和 96.18%,DMF 分解较为彻底,试验参数的微调

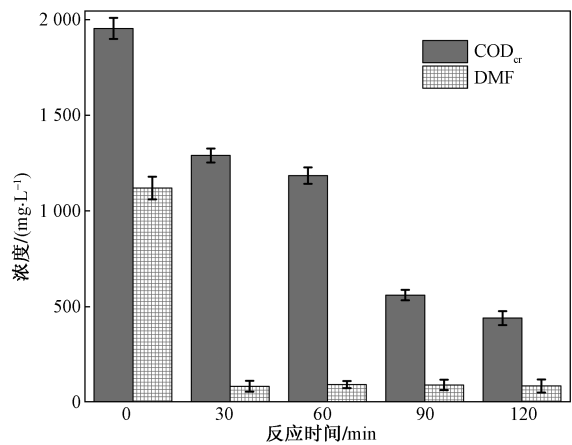


图 3 反应时间对 Fenton 实验的影响

对 DMF 分解效率的提升影响较少。而对于废水中的  $COD_{Cr}$ ,经过 Fenton 预处理将其削减至常规生化工艺适宜的浓度水就成为 Fenton 实验的另一项重要研究内容。

基于单因素实验结果,针对废水中的  $COD_{Cr}$  的去除,采用 Design-Expert 软件中的响应面实验设计,设计三因素三水平共 17 组实验。其中,响应指标为  $COD_{Cr}$  去除率,自变量为废水  $COD_{Cr}$ 、 $H_2O_2$  与  $COD_{Cr}$  的质量比  $m$  及  $H_2O_2$  与亚铁离子的摩尔比  $n$ ,具体实验参数见表 2。

经统计学分析,得到  $COD_{Cr}$  去除率的线性回归模型方程为: $COD_{Cr}$  去除率(%) =  $95.56 - 0.05 \times$

表 2 Design-Expert 响应面实验设计与结果

Std	Run	Factor 1	Factor 2	Factor 1	Response 1
		A: $COD_{Cr}$ / (mg·L <sup>-1</sup> )	B: $H_2O_2$ / $m$	C: FE / $n$	$COD_{Cr}$ 去除率/%
1	1	1 500	5.00	7.00	52.35
3	2	1 500	7.00	7.00	65.20
4	3	2 000	7.00	7.00	46.43
8	4	2 000	6.00	8.00	21.50
17	5	1 750	6.00	7.00	34.18
13	6	1 750	6.00	7.00	36.22
5	7	1 500	6.00	6.00	62.50
14	8	1 750	6.00	7.00	63.52
9	9	1 750	5.00	6.00	36.73
15	10	1 750	6.00	7.00	40.00
10	11	1 750	7.00	6.00	70.77
16	12	1 750	7.00	7.00	72.60
11	13	1 750	6.00	8.00	22.96
12	14	1 750	7.00	8.00	64.39
2	15	2 000	5.00	7.00	27.55
7	16	1 500	6.00	8.00	61.43

注:Std 是用来计算标准偏差的一个函数;Run 表示序号或者实验批次;Factor 表示因素;Response 表示结果。



$COD_{Cr} + 13.40 \times (m_{H_2O_2} : m_{COD}) - 5.64 \times (n_{H_2O_2} : n_{Fe^{2+}})$ 。模型的  $P < 0.0032$ , 这表明模型是非常显著的, 建立的模型有意义; 失拟项的  $P = 0.9904 > 0.05$ , 说明无显著性差异, 模型拟合度良好; 模型的变异系数  $CV = 23.3\%$ , 精密度  $Adeq$  Precision 值为  $9.487 > 4$ , 表明实验的可信度和精确度高, 数据合理。综上所述, 该模型可以较准确地分析和预测  $COD_{Cr}$  去除率的变化情况。

对回归模型系数显著性检验结果中可以看出,  $COD_{Cr}$  浓度、 $H_2O_2$  和  $COD_{Cr}$  的质量比的影响均显著。在所选取的各因素水平范围内, 根据对  $COD_{Cr}$  去除率的影响排序,  $H_2O_2$  和  $COD_{Cr}$  的质量比  $> COD_{Cr}$  浓度  $> H_2O_2$  和亚铁离子的摩尔比。图 4 展示了对应的等高线图、残差图及标准误差图。

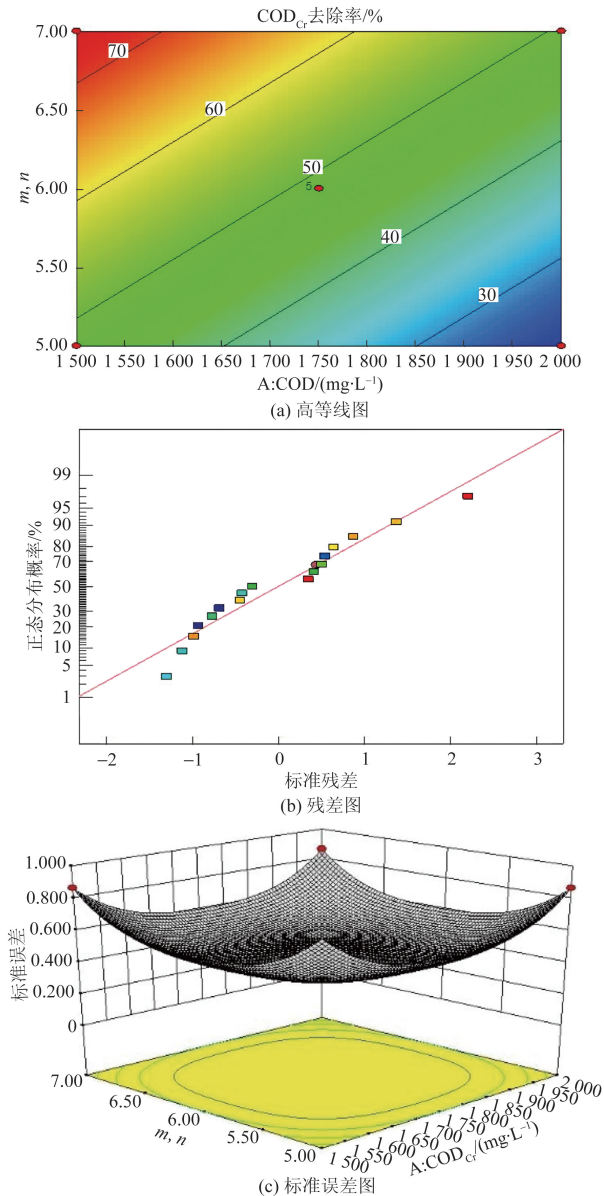


图 4 响应面分析的等高线图、残差图及标准误差图

## 2.5 基于 Fenton 法的一体化反应设备及自动控制系统

基于 Fenton 实验结果, 获得影响合成革废水 Fenton 降解的最佳 pH、 $H_2O_2$ 、 $FeSO_4$  投加量及比例、反应时间等优化工艺参数, 以及以  $COD_{Cr}$  去除率为响应值的量化关系式, 在此基础上, 设计制作针对 DMF 皮革废水有良好降解效果的 Fenton 一体化、 $H_2O_2$  和  $FeSO_4$  精准投加、pH 精准调控的自动控制系统及集成反应设备。

以进水  $COD_{Cr}$ 、DMF 为目标控制因子, 采用正向调控的方式, 以  $COD_{Cr}$ 、DMF 的浓度变化为基准, 调控 Fenton 试剂的投加量, 以实现最佳的 Fenton 反应效果, 也即实现对  $COD_{Cr}$ 、DMF 的最佳去除效果。设计基于 Fenton 法一体化反应设备及自动控制原理示意图如图 5、图 6 所示。



图 5 Fenton 一体化反应设备

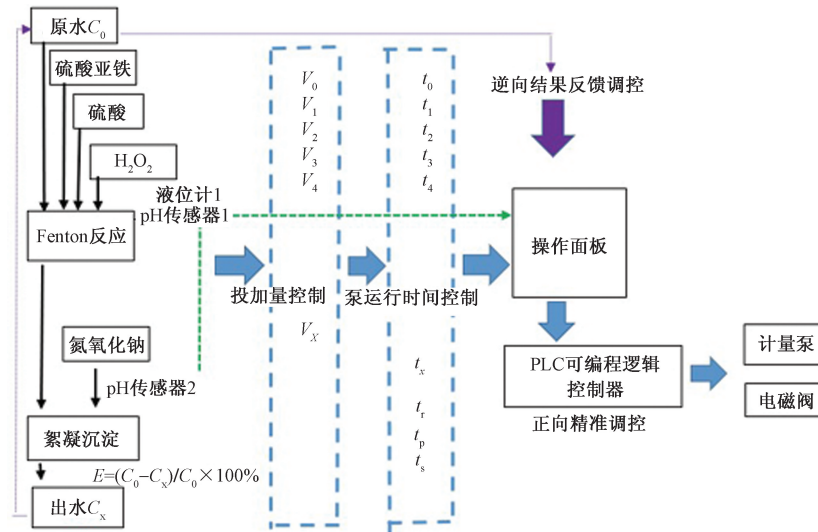
通过连续自动运行 10 批次的 Fenton 一体化废水处理自控设备后, 结果显示, 合成革废水中  $COD_{Cr}$  和 DMF 的平均去除率为 71.87% 和 95.78%, 可见该集成自控一体化设备的设计和运行满足要求。

通过以含高浓度 DMF 的合成革废水为处理对象, 采用 Fenton 高级氧化技术对合成革进行预处理, 并借助 Design-Expert 软件中的响应面实验设计, 降低了废水中 DMF 含量和  $COD_{Cr}$  浓度, 便于后续生物处理或物化处理。对于其他难降解或生化性较低的有机废水均可采用本研究的处理方法和思路, 为生化性差、难降解有机工业废水的预处理提供一种切实可行的研究方案。

## 3 结论

(1) 在  $pH = 3$ 、 $H_2O_2$  与  $COD_{Cr}$  的质量比  $m = 6.69$ 、 $H_2O_2$  与亚铁离子的摩尔比  $n = 8$  及反应时间  $t = 120$  min 的工艺参数下, DMF 的平均去除率为 96.18%。

(2) 利用 Design-Expert 软件中的响应面实验



$V_0, V_1 \dots$  为投加量体积变化;  $t_0, t_1 \dots$  为反应时间变化;  $C_0$  为原始水浓度;  $C_x$  为出水浓度

图6 Fenton一体化自动控制系统原理示意图

设计,确认利用 Fenton 法预处理合成革废水  $COD_{Cr}$  的工艺参数。

(3)设计制作的 Fenton 一体化自控集成设备对合成革废水的  $COD_{Cr}$  和 DMF 的平均去除率为 71.87% 和 95.78%。

通过 Fenton 法处理后提高合成革废水的可生化性,便于后续生物处理或物化处理,以使用最少的成本获得较高的废水处理效率,从而实现合成革废水乃至其他难降解有机废水的达标排放。

### 参考文献

- [1] 中国医学科学院卫生研究所石油化工小分队,北京石油化工总厂职工医院监测站. 地面水中二甲基甲酰胺最高容许浓度的研究[J]. 卫生研究, 1976(2): 161-167.
- [2] 黄金菁,尹小明,胡晓从. 皮革染色废水处理技术的研究与应用[J]. 皮革技术, 2023, 4(3): 27-29.
- [3] 杜梅梅. 印染废水及其处理技术应用现状概述[J]. 广东化工, 2022, 49(15): 155-157.
- [4] 舒金锴,杨跃武,黄宇勤,等. 印染废水处理技术研究综述[J]. 造纸装备及材料, 2022, 51(8): 141-143.
- [5] 周锐,米宏伟,王艳宜,等. 高级氧化技术处理难降解有机污染物研究进展[J]. 广州化工, 2022, 50(18): 7-9.
- [6] 赵玄,高文艳,周曦琳,等. 废水中络合态重金属形态、去除机制及净化技术研究进展[J]. 燕山大学学报, 2022, 46(4): 297-308.
- [7] 余浩. 厌氧+两级 A/O 生物膜工艺在合成革废水处理工程中的应用[J]. 节能与环保, 2020(6): 88-89.
- [8] XIAO R, NI B, LIU S, et al. Impacts of organics on the microbial ecology of wastewater anammox processes: recent advances and meta-analysis[J]. Water Research, 2021, 191: 116817.
- [9] 郑祥远,周碧冰. 二级 AO 工艺处理 PU 合成革高有机废水[J]. 中国给水排水, 2016, 32(18): 73-76.
- [10] 樊国峰. 厌氧/缺氧/好氧/混凝沉淀工艺处理合成革废水[J]. 中国给水排水, 2008, 24(10): 60-62.
- [11] 刘奕清,李巧红. 芬顿氧化-铁碳微电解在合成革废水处理中的应用[J]. 节能与环保, 2020(8): 98-99.

## Study on Removal of Synthetic Leather Wastewater Pretreatment by Fenton Process

WANG Laichun<sup>1</sup>, QIAN Jia<sup>2</sup>, XIONG Xiaomin<sup>1</sup>, XU Ke<sup>1,3</sup>, WANG Qing<sup>1</sup>

(1. Yixing Environmental Research Institute of Nanjing University, Yixing 214200, Jiangsu, China; 2. Jiangsu ZhongYiJinDa Analytical & Testing Co., Ltd., Yixing 214200, Jiangsu, China; 3. School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** Synthetic leather wastewater contains a lot of organic pollutants such as dimethylformamide (DMF), which is toxic to organisms. Single factor test method is adopted. The optimal process parameters of Fenton reaction for DMF treatment include  $pH=3$ , mass ratio of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) to chemical oxygen demand ( $COD_{Cr}$ )  $m=6.69$ , molar ratio of  $H_2O_2$  to ferrous ion  $n=8$  and reaction time  $t=120$  min. The average removal rate of DMF is 96.18%. On this basis, using the experimental design principle of response surface in Design-Expert software, 17 groups of experiments with three factors, three levels and three levels were designed, and further study was conducted to determine the removal effect of the above parameters on  $COD_{Cr}$  of Fenton pretreatment synthetic leather wastewater. The automatic control system with Fenton integration,  $H_2O_2$  and  $FeSO_4$  precision control and integrated reaction equipment with good degradation effect of DMF leather wastewater are designed and produced. The average removal rate of  $COD_{Cr}$  and DMF of synthetic leather wastewater is 71.87% and 95.78%.

**Keywords:** Fenton reaction; synthetic leather wastewater; Dimethylformamide(DMF); automatic control system