

电芬顿耦合 UASB - 接触氧化工艺处理茶多酚生产废水

黄新文¹, 伊欣欣¹, 诸晶晶², 梅书昌³, 曾滔¹, 宋爽¹, 朱舒懿¹

(1. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310032; 2. 绍兴顶研环保设备有限公司, 浙江 绍兴 312365; 3. 苏州普特生环保科技有限公司, 江苏 昆山 215300)

摘要: 茶多酚生产废水具有 COD、BOD₅ 浓度高, pH 值低, 色度大等特点。废水中的儿茶素具有抑菌性, 对生化处理有抑制作用。采用电芬顿系统进行预处理, 然后以 UASB(升流式厌氧污泥床工艺)/水解酸化/接触氧化为核心工艺, 以反渗透为深度处理工艺处理茶多酚生产废水, 废水处理量为 120 m³/d。介绍了废水处理工艺流程、各反应器的设计参数及主要的设备配置。运行调试结果表明, 废水处理系统对 COD 的去除率 > 99.9%, 对 BOD₅ 的去除率 > 99.9%, 对 SS 的去除率 > 99.5%, 出水水质满足《提取类制药工业水污染物排放标准》(GB 21905—2008) 中“水污染物特别排放限值”要求。

关键词: 茶多酚生产废水; 电芬顿; UASB; 水解酸化; 接触氧化

中图分类号: TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)24-0100-04

Treatment of Tea Polyphenols Production Wastewater by Electro-Fenton Coupling UASB and Contact Oxidation Process

HUANG Xin-wen¹, YI Xin-xin¹, ZHU Jing-jing², MEI Shu-chang³, ZENG Tao¹, SONG Shuang¹, ZHU Shu-yi¹

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. Shaoxing Dingyan Environmental Protection Equipment Co. Ltd., Shaoxing 312365, China; 3. Suzhou Ptsen Environmental Protection Technology Co. Ltd., Kunshan 315300, China)

Abstract: The tea polyphenols production wastewater has the characteristics of high COD and BOD₅, low pH and high chroma. Catechin in the wastewater is bacteriostatic and can inhibit biochemical treatment. The tea polyphenols production wastewater was treated by electro-Fenton system as pretreatment and then UASB(up-flow anaerobic sludge bed)/hydrolytic acidification/contact oxidation as core process, and finally reverse osmosis as advanced treatment, with the treatment capacity of 120 m³/d. The wastewater treatment process, the design parameters of each reactor and the main equipment configuration were introduced. The commissioning operation result showed that the removal rates of COD, BOD₅, SS could exceed 99.9%, 99.9% and 99.5% respectively, and the final effluent quality could meet the requirement of special emission limits in the *Discharge Standard of Water Pollutants for Pharmaceutical Industry - Extraction Products Category*(GB 21905 - 2008).

Key words: tea polyphenols production wastewater; electro-Fenton; up-flow anaerobic sludge

bed; hydrolytic acidification; contact oxidation

1 概述

茶多酚是一种天然抗氧化剂,具有抗突变、抗肿瘤、延缓衰老、养颜、除臭等功效^[1-2]。在茶叶中,茶多酚是多酚类物质的总称,其中儿茶素占60%~80%,且儿茶素具有抑菌和杀菌的作用^[3]。茶多酚生产废水一般具有有机物浓度高、色度大、多环大分子芳香类化合物含量高、处理难度大等特点^[4]。茶多酚生产废水中儿茶素对生化处理有抑制作用,因此如何处理茶多酚生产废水已成为一个治污难题。

浙江某药业有限公司茶多酚生产废水COD、BOD₅浓度高,pH值低,色度大,含有大量儿茶素。采用电芬顿-混凝沉淀可以大幅氧化、去除废水中的儿茶素等抑菌物质,提高废水的可生化性;通过UASB厌氧处理、水解酸化、接触氧化降解废水中绝大部分COD、BOD₅;以反渗透为深度处理工艺,确保出水水质满足《提取类制药工业水污染物排放标准》(GB 21905—2008)中“水污染物特别排放限值”要求。目前,该废水处理站已经调试完成并稳定运行2个月,系统出水各项指标一直优于排放标准。

2 废水水量、水质及排放标准

该企业新建一条年产60 t心脑血管片原料的茶多酚提取生产线,车间排放废水主要为茶多酚提取工艺废水、地面冲洗废水、提取罐清洗废水等。预处理单元处理水量包括车间废水90 m³/d、反渗透系统30%的浓水50 m³/d,共计140 m³/d。主体处理单元处理水量包括预处理单元出水140 m³/d和生活污水30 m³/d,共计170 m³/d。深度处理单元处理水量为170 m³/d,其中50 m³/d浓水回流至生产废水调节池,120 m³/d废水处理达标后排放。根据《关于钱塘江流域执行国家排放标准水污染物特别排放限值的通知》(浙环函[2014]159号),该项目废水经处理后需满足《中药类制药工业水污染物排放标准》(GB 21906—2008)中“水污染物特别排放限值”要求后排放,即COD≤50 mg/L、BOD₅≤15 mg/L、pH值为6~9、SS≤15 mg/L、色度≤30倍。

3 工艺流程及主要构筑物

3.1 工艺流程

该废水处理站工艺流程如图1所示,主要分为预处理、主体处理及深度处理三部分。

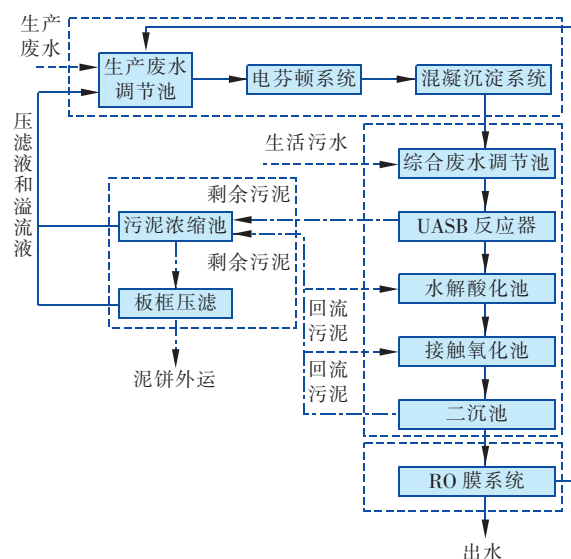


图1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

3.1.1 预处理

① 为了保证废水进入处理构筑物的冲击负荷稳定,首先在生产废水调节池进行工艺废水水质、水量的调节。该废水调节池兼有车间生产废水和反渗透系统浓水收集、混合功能。

② 电芬顿系统针对废水水质特征,利用电化学法产生Fe²⁺和H₂O₂形成芬顿反应的条件,产生活性极高的羟基自由基^[5],有效地破坏废水中抑菌性物质的结构,提高废水的可生化性,降低儿茶素对后续生化系统的抑制作用。

③ 电芬顿处理单元出水仍具有很高的SS和COD。在调节到适宜的pH值后,通过投加混凝剂和絮凝剂,废水中的胶体微粒粘连、聚合,在混凝沉淀池中沉淀,通过排泥的方式去除废水中绝大多数的SS,降低浊度、色度、COD等水质指标。

3.1.2 主处理

① 经过预处理的废水与生活污水在综合废水调节池中混合。

② 废水经过预处理后,其中大部分抑菌性物质被去除,从而保证后续系统的稳定运行。UASB采用稀释进水、低负荷的启动方式,在污泥驯化阶段,生化系统进水中的儿茶素浓度由低浓度逐渐升高,以便微生物逐渐适应环境。在UASB处理阶段,难降解的大分子有机物被转化成易生物降解的小分

子有机物,残留的儿茶素被去除,有机物浓度进一步降低。

③ UASB出水进入水解酸化池,利用有机物厌氧分解过程中酸性发酵阶段的特点,截留难生物降解的大分子物质。水解酸化池对色度的去除有显著效果。

④ 水解酸化池出水流入生物接触氧化池,填料全池布置、全池曝气,以保证废水处理好氧段的供氧处于优化状态。选用组合式双环半软性填料,采用圆形塑料盘作为纤维填料支架,可以有效解决纤维填料结团问题,同时纤维填料具有比表面积大、来源广、价格较低的优势。

⑤ 最后一级生物接触氧化池出水流入二沉池,经过重力分离,上层液接入反渗透膜处理系统,污泥按回流比50%回流至水解酸化池。

3.1.3 深度处理

反渗透膜处理系统产生的浓水回流至生产废水调节池,因为前期组合工艺对废水的处理效果比较理想,因此反渗透膜的更换频率不会太高。

3.1.4 污泥处理

生化剩余污泥泵入污泥浓缩池进行自然沉降浓缩,经浓缩后的污泥送入板框压滤机压滤,污泥浓缩池上清液和压滤出水接回生产废水调节池,泥饼经干化后外运处置。

3.2 主要构筑物及设计参数

3.2.1 预处理构筑物

① 生产废水调节池。1座,钢混结构,设计流量为 $140\text{ m}^3/\text{d}$,有效水深为3 m,有效容积为 144 m^3 。设提升泵2台(1用1备)、低速搅拌器2台。

② 电芬顿反应器。1座,采用碳钢结构作为反应器框架,有效水深为1.5 m,有效容积为 7.5 m^3 ,水力停留时间为26 min。电芬顿反应器内衬厚为1 cm、PVC材质,阳极采用不锈钢材料,阴极采用石墨板材料,配置功率为600 W的可调式直流电源1台。

③ 混凝沉淀池。2座混凝反应池,1座沉淀池,采用钢混结构。快混反应池有效水深为2.5 m,有效容积为 5.6 m^3 ,水力停留时间为20 min。慢混反应池有效水深为2.5 m,有效容积为 7.5 m^3 ,水力停留时间为26 min。沉淀池有效水深为2.5 m,有效容积为 87.5 m^3 ,沉淀时间为5 h。设加药搅拌机2台、加药罐4套、加药泵4套、工业pH计2套。

3.2.2 主处理构筑物

① 综合废水调节池。1座,钢筋混凝土结构,水力停留时间为24 h,有效水深为4 m,有效容积为 170 m^3 。

② UASB反应器。采用矩形钢筋混凝土结构,有效水深为5 m,有效容积为 350 m^3 ,水力停留时间为50 h。设4个三相分离器,配置4套集气罩,4台水封罐。

③ 水解酸化池。采用钢筋混凝土结构,有效水深为4 m,有效容积为 126 m^3 ,水力停留时间为18 h。设潜水搅拌机1台。

④ 生物接触氧化池。1座,钢筋混凝土结构,有效水深为4.5 m,有效容积为 216 m^3 ,水力停留时间为31 h,容积负荷为 $0.7\text{ kgBOD}_5/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。安装半软性纤维填料,设穿孔曝气管2套。

⑤ 二沉池。1座,采用钢筋混凝土结构,竖流式,内置竖流筒,有效容积为 35 m^3 ,沉淀时间为5 h,配备污泥泵2台(1用1备)。

3.2.3 深度处理构筑物

反渗透膜系统设计流量为 $170\text{ m}^3/\text{d}$,浓水回流比例为30%,反渗透设计出水为 $8\text{ m}^3/\text{h}$ 。

配套原水泵2台(1用1备),保安过滤器20芯,加药箱2个,流量计4个,反渗透主机1套,浓水箱2个,高压泵1台。

4 实际处理效果

2018年3月该废水处理站开始调试运行。调试的重点和难点在于保持UASB反应器处理效果稳定及生物接触氧化池成功挂膜。

UASB反应器接种来自某化工园区污水处理厂的消化污泥。在调试前期COD浓度上升,同时B/C值也上升;中期COD浓度开始下降;调试后期COD浓度下降,COD去除率稳定在70%~75%。

在生物接触氧化池调试过程中,为了有利于生物膜的形成,从某化工园区污水处理厂接种消化污泥,先闷曝48 h再连续进水培养,开始调试5 d后填料上出现少量絮状物,随后出现一层薄膜,厚度为 $0.5\sim 1\text{ mm}$,25 d后其厚度增至 $1.5\sim 3\text{ mm}$,可观察到膜内部颜色比外部深,基本不出现生物膜脱落现象,生物接触氧化池挂膜成功。

由于采用了电芬顿、UASB、水解酸化、生物接触氧化、反渗透膜处理工艺,从而导致工程投资和运行费用较高,但企业基本可以承受。经过5个多月的

工程调试,该工程系统处理效果基本稳定,COD 去除率 >99.9%,BOD₅ 去除率 >99.9%,SS 去除率 >99.5%。该工程于 2018 年 8 月通过项目验收,其后 2 个月内各单元出水水质见表 1。

表 1 各处理单元出水水质

Tab. 1 Effluent quality of main treatment units

项目	COD/ (mg · L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg · L ⁻¹)	pH 值	SS/ (mg · L ⁻¹)	色度/ 倍
生产废水	11 645	4 290	4	1 133	850
预处理单元出水	4 611 ~ 6 989	1 550 ~ 2 400	—	261 ~ 344	270
与生活污水混合后 主处理单元进水	3 850 ~ 5 808	1 883 ~ 2 466	7.0 ~ 8.0	234 ~ 278	150
主处理单元出水	73 ~ 166	39 ~ 65	—	28 ~ 39	—
深度处理单元进水	73 ~ 166	39 ~ 65	—	28 ~ 39	—
深度处理单元出水	3 ~ 7	1 ~ 4	6 ~ 9	2 ~ 6	5

5 经济分析

① 人工费。污水站定员 3 人,工资为 5 000 元/(人·月),则人工费为 4.167 元/m³。

② 药剂费。投加片碱、聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM),药剂费约为 1.204 元/m³。

③ 电费。总装机功率为 428.95 kW,实际运行功率为 315.95 kW,处理水量为 120 m³/d,电价按 0.8 元/(kW·h)计,则电费为 2.106 元/m³。

综上,该废水处理站运行费用为 7.477 元/m³。

6 结论

茶多酚生产废水 COD、BOD₅ 浓度高,色度大,废水中儿茶素对生化处理有抑制作用。根据废水特征设计了电芬顿-混凝沉淀-UASB-水解酸化-接触氧化、反渗透处理工艺,在稳定运行后对 COD、BOD₅、SS 的去除率分别达到 99.9%、99.9% 和 99.5% 以上,出水各项指标达到排放标准。该工艺可为同类废水处理工程的设计及运行提供参考。

参考文献:

- [1] 梅丽,杨平,郭勇. 厌氧-好氧一体化反应器固定化微生物处理茶多酚废水实验研究[J]. 四川大学学报:工程科学版,2007,39(1):83-87.
Mei Li, Yang Ping, Guo Yong. Study on the integrated anaerobic-aerobic reactor of immobilized microbe to treat the tea polyphenols production wastewater[J]. Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition, 2007, 39

(1):83-87(in Chinese).

- [2] 李祝,万端极,皮科武,等. UF 耦合两相厌氧工艺处理茶多酚废水[J]. 化工进展,2008,27(1):83-86.
Li Zhu, Wan Duanji, Pi Kewu, et al. Two-phase anaerobic process coupled with ultrafiltration for treating tea polyphenols wastewater [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27 (1): 83 - 86 (in Chinese).
[3] 陈红艳,李雨浩,岑浩彬. 黑茶茶多酚类物质的提取及其抗氧化性能研究[J]. 中国农业大学学报,2017,22(9):101-107.
Chen Hongyan, Li Yuhao, Cen Haobin. Studies on polyphenols extraction technology and the performance of the antioxidants arising from dark tea [J]. Journal of China Agricultural University, 2017, 22(9): 101 - 107 (in Chinese).
[4] 孟建平,张丹,王声东,等. 茶多酚生产废水的处理[J]. 中国给水排水,2002,18(6):77-79.
Meng Jianping, Zhang Dan, Wang Shengdong, et al. Combination process for treatment of wastewater from production of tea polyphenols [J]. China Water & Wastewater, 2002, 18(6): 77 - 79 (in Chinese).
[5] 池俊杰,周元祥. 高浓度茶多酚废水工程升级改造实例[J]. 绿色科技,2015(4):207-210.
Chi Junjie, Zhou Yuanxiang. A case of upgrading wastewater of tea polyphenols in high concentration [J]. Journal of Green Science and Technology, 2015 (4): 207 - 210 (in Chinese).



作者简介:黄新文(1969-),男,浙江东阳人,硕士,副教授,博士生导师,主要研究方向为水污染控制及环境催化技术。

E-mail: xwhuang@zjut.edu.cn

收稿日期:2019-05-06