(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108178388 A
(43)申请公布日 2018.06.19

(21)申请号 201711486371.5

(22)申请日 2017.12.30

(71)申请人 浙江工业大学
地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路18号浙江工业大学科技处

(72)发明人 黄新文 王冠玉 宋郦蓉 杨万全

(74)专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公司 33201
代理人 黄美娟 朱思兰

(51)Int.Cl.
C02F 9/06(2006.01)
C02F 103/36(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法

(57)摘要

一种电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法，所述方法为：茶多酚提取废水首先进入进水调节池中，调节pH至2-4，然后自流进入电芬顿系统进行芬顿反应，废水经电芬顿系统氧化，COD_{Cr}/BOD_5达到0.3-0.4，之后自流进入混凝沉淀系统，用$Ca(OH)_2$溶液调节pH至9-10，接着加入絮凝剂聚合硫酸铝，搅拌均匀，再加入助凝剂聚丙烯酰胺，搅拌均匀，然后停止搅拌，混凝沉淀后上层清液自流进入pH调节池调节pH至6-8，即完成所述茶多酚提取废水可生化性的提高；本发明解决了茶多酚提取废水中COD_{Cr}含量高、BOD_5/COD_{Cr}值低、抑菌物质含量高的问题，提高茶多酚提取废水可生化性。

CN 108178388 A

1.一种电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法，其特征在于，所述方法在由进水调节池、电芬顿系统、混凝沉淀系统、pH调节池依次串联组成的装置中进行；

所述方法为：

茶多酚提取废水首先进入进水调节池中，调节pH至2-4，然后自流进入电芬顿系统，以Na_2SO_4为电解质，在工作电流1-5A，电压5-20V，电流密度1-5mA/cm^2的参数条件下进行芬顿反应，废水经电芬顿系统氧化，COD_{Cr}/BOD_5达到0.3-0.4，之后自流进入混凝沉淀系统，用$Ca(OH)_2$溶液调节pH至9-10，接着加入絮凝剂聚合硫酸铝，搅拌均匀，再加入助凝剂聚丙烯酰胺，搅拌均匀，然后停止搅拌，混凝沉淀30-50min，上层清液自流进入pH调节池调节pH至6-8，即完成所述茶多酚提取废水可生化性的提高，随后进入生化处理系统，混凝沉淀污泥排入污泥浓缩池。

2.如权利要求1所述的电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法，其特征在于，所述茶多酚提取废水进入进水调节池中用H_2SO_4调节pH至2-4。

3.如权利要求1所述的电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法，其特征在于，所述Na_2SO_4在废水中的添加浓度为0.05mol/L。

4.如权利要求1所述的电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法，其特征在于，所述絮凝剂聚合硫酸铝的投料量以废水的体积计为6g/L。

5.如权利要求1所述的电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法，其特征在于，所述助凝剂聚丙烯酰胺的投料量以废水的体积计为10mg/L。

6.如权利要求1所述的电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法，其特征在于，加入絮凝剂聚合硫酸铝后，以400rpm的速率搅拌均匀，加入助凝剂聚丙烯酰胺后，以100rpm的速率搅拌均匀。

7.如权利要求1所述的电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法，其特征在于，所述电芬顿系统为电芬顿高级氧化反应池，包括：具有电流和电压调节旋钮的可变恒电位仪、多电极反应池，其中电极阳极为铁板，阴极为石墨-聚四氟乙烯电极；多层阴阳极板垂直交替放置，电极之间间距为10cm，电极位于废水水面5cm以下，电解反应槽采用长方体或正方体。

8.如权利要求1所述的电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法，其特征在于，所述上层清液自流进入pH调节池，使用H_2SO_4调节pH至6-8。

电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法

(一)技术领域

[0001] 本发明属于制药废水处理领域，具体为一种电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法。

(二)背景技术

[0002] 茶多酚提取废水组成复杂，主要成分与茶叶水溶性成分基本相同，包括茶多酚、氨基酸、咖啡碱、水溶性果胶、可溶糖、水溶蛋白、水溶色素、维生素和无机盐等。其中氨基酸、糖份、果胶物质、有机酸等均为易生物降解物质。而茶多酚和咖啡碱具有很强的抑菌性和抗氧化性，浓度较高，生物降解难度大，是此类废水处理中最重要的一个考虑因素。咖啡碱在茶叶中的含量一般在干茶重量的2-6％之间。提取茶多酚过程中茶叶内的咖啡碱会部分溶入废水中，对多种菌属具有明显的抑制作用。

[0003] 根据相关报道，我国心血管病仍呈现持续上升态势，尤其是国民的心血管病危险因素水平普遍较高，人群高血压、血脂异常、糖尿病和肥胖的患病率持续增加。由于遏制心血管病增长态势的刻不容缓，利用茶多酚为制药原料的药品也会随之快速增长，相关药品的生产厂家也会随之增多。将茶多酚提取废水中抑菌物质降解为易生物降解物质，常规的高级氧化工艺有：O_3/UV、O_3/H_2O_2、UV/H_2O_2、H_2O_2/Fe^{2+}等，但常规的高级氧化工艺需要持续投加试剂亦或是投资、运行成本高昂。基于电芬顿耦合混凝沉淀处理茶多酚提取废水，具有投资成本低，设备费用少，效率高等优点。其中，电芬顿是利用电化学方法持续产生Fe^{2+}和H_2O_2，两者产生后立即作用而生成具有高活性的羟基自由基，使难降解的苯系物类、卤代脂肪烃类、单环芳烃类、多环芳烃类、杂环类、吡啶类、长链烷烃类等有机物处理效果显著，特别是苯、氯苯、硝基苯、苯胺、甲苯、二甲苯、醛、醇、醚、酚等有机毒物的降解具有独特优势。将电芬顿技术与混凝沉淀耦合，可以有效地提高茶多酚提取废水的BOD_5/COD_{Cr}，使得茶多酚提取废水可生化性显著提升。

(三)发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法，以解决茶多酚提取废水中COD_{Cr}含量高、BOD_5/COD_{Cr}值低、抑菌物质含量高的问题，提高茶多酚提取废水可生化性。

[0005] 本发明采用如下技术方案：

[0006] 一种电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法，所述方法在由进水调节池、电芬顿系统、混凝沉淀系统、pH调节池依次串联组成的装置中进行；

[0007] 所述方法为：

[0008] 茶多酚提取废水首先进入进水调节池中，调节pH至2-4，然后自流进入电芬顿系统，以Na_2SO_4为电解质，在工作电流1-5A，电压5-20V，电流密度1-5mA/cm^2的参数条件下进行芬顿反应，废水经电芬顿系统氧化，COD_{Cr}/BOD_5达到0.3-0.4，之后自流进入混凝沉淀系统，用$Ca(OH)_2$溶液调节pH至9-10，接着加入絮凝剂聚合硫酸铝(PAS)，所述絮凝剂聚合硫酸铝

的投料量以废水的体积计为6g/L，搅拌(速率400rpm)均匀，再加入助凝剂聚丙烯酰胺(PAM)，所述助凝剂聚丙烯酰胺的投料量以废水的体积计为10mg/L，搅拌(速率100rpm)均匀，然后停止搅拌，混凝沉淀30-50min，上层清液自流进入pH调节池调节pH至6-8，即完成所述茶多酚提取废水可生化性的提高，随后进入生化处理系统，混凝沉淀污泥排入污泥浓缩池。

[0009] 本发明中，所述茶多酚提取废水是根据《中华药典》要求的生产工艺而产生的废水，使用温水对茶叶进行浸泡，而后经过酸洗、碱沉、萃取等生产工艺，最终获得茶多酚成品，生产过程中，一部分茶碱溶于废水中，同时，废水中含有一定量的乙酸乙酯，废水COD_{Cr}约为22000mg/L，BOD_5为3400mg/L，BOD_5/COD_{Cr}为0.15。废水初始pH通常在2-3，若pH高于4，则在进水调节池中用H_2SO_4调节pH至2-4。

[0010] 所述Na_2SO_4作为电芬顿反应的电解质用以提高废水溶液的导电能力，在废水中的添加浓度为0.05mol/L。

[0011] 所述电芬顿系统为电芬顿高级氧化反应池，包括：可变恒电位仪(具有电流和电压调节旋钮)、多电极反应池，其中电极阳极为铁板，阴极为石墨-聚四氟乙烯电极；多层阴阳极板垂直交替放置，电极之间间距为10cm，电极位于废水水面5cm以下，电解反应槽采用长方体或正方体。

[0012] 所述电芬顿系统中，阳极发生氧化反应：$Fe-2e^-=Fe^{2+}$，阴极发生还原反应：$O_2+2H^++2e^-=H_2O_2$；H_2O_2在Fe^{2+}的催化作用下，产生羟基自由基，废水溶液进行芬顿反应，对废水中的难降解物质进行开环或断链，提高废水可生化性。

[0013] 所述上层清液自流进入pH调节池，可使用H_2SO_4调节pH至6-8。

[0014] 本发明具有以下有益效果：

[0015] 1、采用外加电源方式，铁板做阳极的情况下，发生氧化反应，产生Fe^{2+}；阴极使用石墨-聚四氟乙烯材料，发生还原反应，产生H_2O_2；在Fe^{2+}作用下，H_2O_2产生羟基自由基，可以使废水中的难降解、有抑菌作用的物质降解为易降解、无生物毒害性的物质。

[0016] 2、由于茶多酚提取废水的特性，废水初始pH通常在2-3，若pH高于4，则在进水调节池中用H_2SO_4调节pH至2-4，废水经过电芬顿系统氧化之后，废水溶液中会产生一些小型的悬浮物，有利于后续的混凝沉淀作用。

[0017] 3、在实际工程中，依据实时在线检查数据，可以做到加药、电芬顿电流和电压自动调节，控制方法简便易行。

[0018] 4、采用$Ca(OH)_2$调节废水pH，自动控制电芬顿、混凝系统反应条件，整个处理过程能耗低，效率高。

(四)附图说明

[0019] 图1：本发明方法的工艺流程图。

[0020] 图2：本发明方法中电流密度对B/C比的影响；

[0021] 图3：本发明方法中PAS、PAM的投料量对B/C比的影响。

(五)具体实施方式

[0022] 下面通过具体实施例对本发明作进一步的说明，但本发明的保护范围并不仅限于

此。

[0023] 实施例1

[0024] 一种电芬顿耦合混凝沉淀提高茶多酚提取废水可生化性的方法，所述方法在图1所示装置中进行：所述装置由进水调节池、电芬顿系统、混凝沉淀系统、pH调节池依次串联组成；

[0025] 所述方法包括如下步骤：

[0026] 1)进水COD_{Cr}约为22000mg/L，首先进入进水调节池中，经测量，废水pH值保持在2-4之间，投加0.05mol/L的Na_2SO_4作为电芬顿系统的电解质，保证电芬顿系统的导电能力，采用机械搅拌方式混合均匀。

[0027] 2)进水调节池出水采用自流方式进入电芬顿系统。电极位于废水水面5cm以下，可变恒电位仪具有电流和电压调节旋钮，电芬顿系统工作电流范围在1-5A，电压可调范围在5-20V，相应的电流密度为1-5mA/cm^2，发现在一定的电流密度下，B/C比会在一定范围内增加，且最佳电流密度为3mA/cm^2(见图2)；电芬顿系统中，阳极发生氧化反应：$Fe-2e^-=Fe^{2+}$，阴极发生还原反应：$O_2+2H^++2e^-=H_2O_2$；H_2O_2在Fe^{2+}的催化作用下，产生羟基自由基，溶液进行芬顿反应，对废水中的难降解物质进行开环或断链，提高废水可生化性。

[0028] 3)废水经电芬顿系统氧化之后，最佳COD_{Cr}/BOD_5达到0.3，自流到混凝沉淀系统。加入饱和$Ca(OH)_2$溶液调节pH至9-10之间，接着加入絮凝剂PAS搅拌(速率400rpm)均匀，再加入助凝剂PAM搅拌(速率100rpm)均匀，然后停止搅拌，混凝沉淀30-50分钟后，上层清液自流至调节池，经过实验对比分析，得到最佳投药浓度：PAS的投加浓度为6g/L，PAM的投加浓度为10mg/L。(见图3)使用H_2SO_4调节pH至6-8之间，随后进入生化处理系统，混凝沉淀污泥排入污泥浓缩池。

[0029] 废水在未处理前，COD_{Cr}约为22000mg/L，BOD_5为3400mg/L，BOD_5/COD_{Cr}为0.15；在经过电芬顿系统后，COD_{Cr}约为18600mg/L，BOD_5为5620mg/L，BOD_5/COD_{Cr}为0.30，BOD_5值较电芬顿氧化前，升高了约60％，这是因为：电芬顿系统产生的羟基自由基氧化了废水中的一些难降解物质，使得部分有机物可以BOD_5显示出来；在经过混凝沉淀系统之后，COD_{Cr}约为7420mg/L，BOD_5为3110mg/L，BOD_5/COD_{Cr}为0.42；通过对废水的COD_{Cr}、BOD_5的监测，可以得到COD_{Cr}的降解率为66.2％，BOD_5/COD_{Cr}由最初的0.15提升至0.42，表明了电芬顿氧化耦合混凝沉淀系统对茶多酚提取废水的可生化性有着显著的提升作用。

[0030] 对比例

[0031] 对于茶多酚提取废水处理目前处理技术主要为物化加生物处理相结合的工艺，针对物化部分而言，未见有使用电芬顿技术进行预处理。

[0032] 与现有物化处理技术相比，本发明具有如下优点和有益效果：

[0033] (1)通过电芬顿氧化耦合混凝沉淀系统处理之后的废水，废水的可生化性提升较常规物化处理有显著提升，降低生物处理的负荷，减小翻译器体积，降低基础建设成本；

[0034] (2)通过对电芬顿反应的条件控制，减少混凝沉淀的加药用量，降低混凝处理成本。

[0035] 以上所述，仅是本发明的较佳实施例而已，并非对本发明的技术方案作任何形式上的限制。凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰，均仍属于本发明的技术方案的范围内。

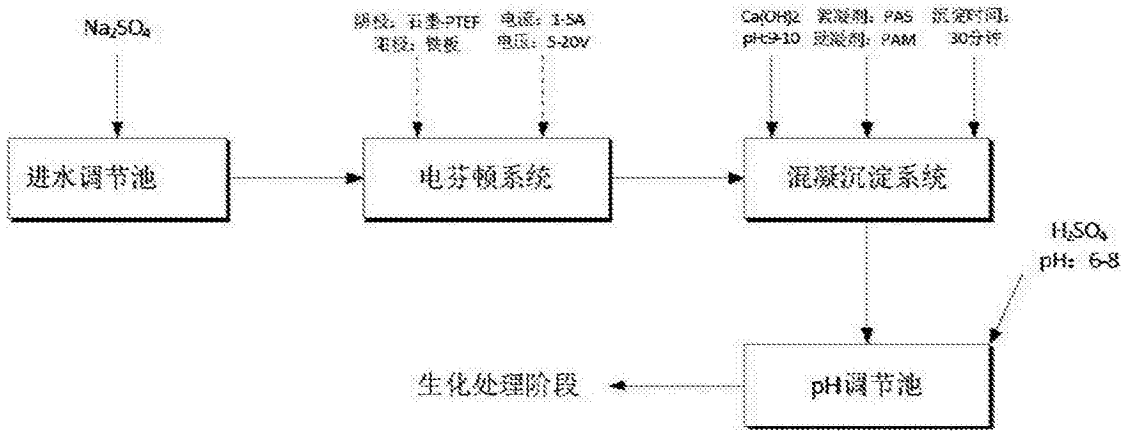

Na_2SO_4
进水调节池
电芬顿系统
混凝沉淀系统
H_2SO_4
pH：6-8
pH调节池
生化处理阶段

图1

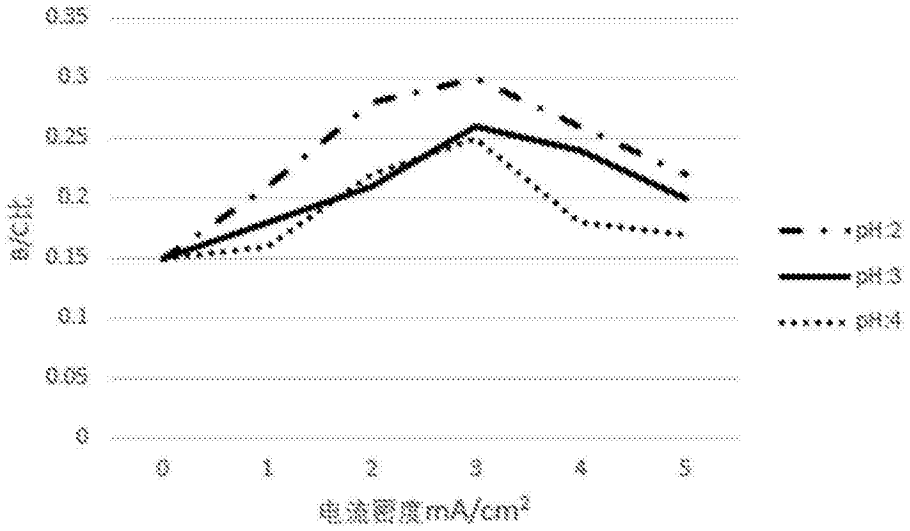

0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0
1
2
3
4
5
pH:2
pH:3
pH:4
电流密度mA/cm²

图2

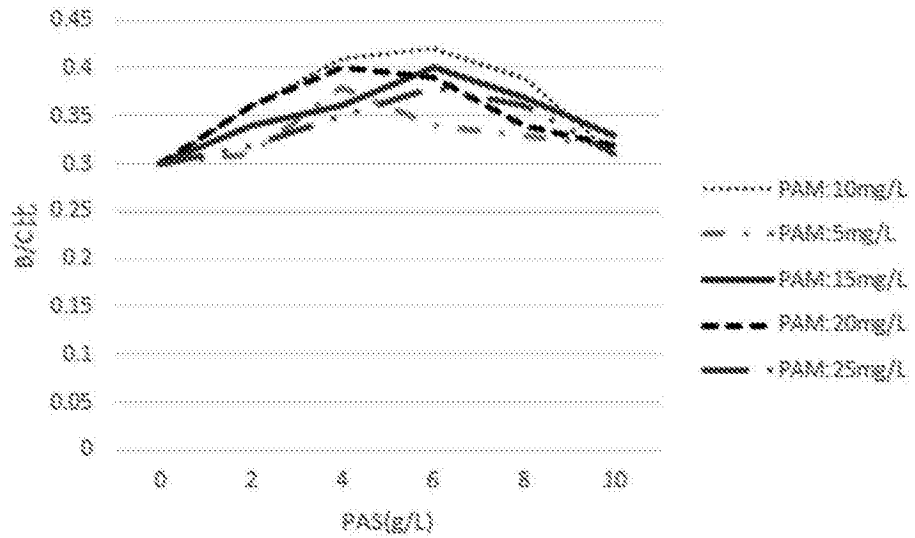

0.45
0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0
2
4
6
8
10
PAS(g/L)
PAM:10mg/L
PAM:5mg/L
PAM:15mg/L
PAM:20mg/L
PAM:25mg/L

图3