

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 4 月 23 日 (23.04.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/078433 A1

(51) 国际专利分类号:
C02F 9/14 (2006.01) *C02F 3/12* (2006.01)
C02F 3/32 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/111721

(22) 国际申请日: 2019 年 10 月 17 日 (17.10.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811215345.3 2018 年 10 月 18 日 (18.10.2018) CN

(71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (CN)。中石化南京化工研究院有限公司 (SINOPEC NANJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省南京市江北新区葛关路 699 号, Jiangsu 210048 (CN)。

(72) 发明人: 李海涛 (LI, Haitao); 中国江苏省南京市江北新区葛关路 699 号, Jiangsu 210048 (CN)。毛松柏 (MAO, Songbai); 中国江苏省南京市江北新区葛关路 699 号, Jiangsu 210048 (CN)。汪东 (WANG, Dong); 中国江苏省南京市江北新区葛关路 699 号, Jiangsu 210048 (CN)。陈曦 (CHEN, Xi); 中国江苏省南京市江北新区葛关路 699 号, Jiangsu 210048 (CN)。

(74) 代理人: 北京聿宏知识产权代理有限公司 (YUHONG INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市西城区宣武门外大街 6 号庄胜广场第一座西翼 713 室吴大建 / 霍玉娟, Beijing 100052 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格 (细则 4.17 (iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: METHOD FOR TREATMENT AND RESOURCE UTILIZATION OF ACIDIC ORGANIC WASTEWATER

(54) 发明名称: 酸性有机废水的处理及资源化利用方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for the treatment and resource utilization of acidic organic wastewater, comprising: (1) performing activated sludge treatment on acidic organic wastewater; and (2) performing microalgae treatment on the acidic organic wastewater treated in step (1). By means of the combination of activated sludge treatment and microalgae treatment, the present invention can significantly reduce the COD of the acidic organic wastewater. In some embodiments, the use of acclimated activated sludge or activated sludge having a specific microbial flora structure can not only improve the treatment efficiency while shortening the treatment time, but also omit a pH value adjustment step without causing sludge accumulation.

(57) 摘要: 本发明公开了一种酸性有机废水的处理及资源化利用方法, 包括 (1) 将酸性有机废水进行活性污泥处理; (2) 将步骤 (1) 处理后的酸性有机废水进行微藻处理。本发明通过采用活性污泥处理和微藻处理的组合可以显著降低酸性有机废水的 COD。在一些实施方式中, 通过使用驯化后的活性污泥或特定微生物菌群结构的活性污泥不仅可以提高处理效率, 缩短处理时间, 还能省去调节 pH 值的步骤, 同时不会造成污泥累积。



WO 2020/078433 A1

酸性有机废水的处理及资源化利用方法

相关申请

本申请要求享有 2018 年 10 月 18 日提交的申请号为 201811215345.3, 发明名称为“一种对苯二甲酸废水处理及资源化利用方法”的中国专利申请的优先权, 其内容通过结合并入本文。

技术领域

本发明属于化工技术领域, 具体涉及一种酸性有机废水的处理及资源化利用方法。

背景技术

CO₂ 减排是当今全球面临的气候变化重大问题, 对工业经济尤其能源产业是严峻挑战, 单就减排成本而论对不同发展阶段的国家社会、经济、科技发展会有不相同的影响。美国能源部的目标是逐步降低 CO₂ 捕集与封存 (CCS) 的成本使其不超过 20 美元/t-CO₂、或发电成本增加不超过 20%。美、欧工业化国家至今仍在为之努力, 但即使能达到这一目标, 包括中国在内的发展中国家未必负担得起。

随着国民经济的不断发展, 对石油化工的需求量也不断增多, 随之而来的废水排放问题越来越大, 情况越来越复杂。生物法水处理技术作为一种绿色化工技术, 具有处理废水彻底、处理成本低、药剂消耗少和无二次污染等特点, 已经成为当前污水处理的主流技术。作为新型水处理技术, 微藻具有生长速率快、收获时期短、光合利用效率高等特点, 在生长繁殖过程中能将水体中的有机化合物作为氮源及硫源来富集吸收与利用, 也能在以 CO₂ 作为无机碳源的同时利用有机物质作为有机碳源。在微藻处理废水之后, 加入剩余微藻 (“藻泥”) 热裂解环节, 将微藻作为制取生物质气的原材料, 在避免微藻对环境带来二次污染风险的同时, 实现资源化利用。废水处理环节与能源生产环节的集成, 具有较高的环境保护意义与能源战略意义。

CN201710938493.7 公开了一种微藻处理污水的方法, 利用改性壳聚糖、改性蒙脱石制备成吸附膜组装而成的中空吸附柱对污水中的金属离子进行吸附, 通过泵负压作用使污水透过吸附柱, 污水在吸附柱中停留, 与固定化微藻接触, 微藻利用污水中的有机营养物质进行生长繁殖。利用该方法进行污水处理, 能有效的除去污水中的金属离子、碳、氮、

磷等物质，同时能大规模培养微藻，达到污水处理与微藻培养双重目的。处理后的污水可用于灌溉、养殖、清洗等；培养出来的微藻可用于水产养殖、饲料添加、植物油提取等。

CN201610582744.8 公开了一种微藻光学生物污水处理装置，其可以利用微藻生物膜光合作用可以生成过氧化氢，并且过氧化氢在光照条件下通过光化学反应转化成羟基自由基，很好的提高了微藻污水处理效果。CN201410731223.5 公开了一种生产微藻油脂的方法，在光生物反应器中加入微藻培养基和混合微藻种子液，维持培养体系 pH 为 8-12，通入气体中 CO₂ 体积含量为 5v%-45v%，提高了微藻培养体系对高浓度 CO₂ 的溶解性和耐受性，提高了固碳效率，微藻油脂的收获量明显提高，能够进行生物柴油的生产。

CN201010222051.0 公开了一种敞开式培养微藻的方法，采用光照敞开式生物反应器，光照敞开式生物反应器内包括微藻和微藻培养基，补充 CO₂ 用于微藻生长，其中补充 CO₂ 的方法为利用气液混合输送装置将含 CO₂ 的气体与液相混合，然后在气液分离器中进行气液分离，气液分离后的溶有 CO₂ 的液相进入敞开式生物反应器补充微藻生长所需的 CO₂。

CN105859034A 公开了一种高 COD、高浓度有机盐酸性有机化工废水处理方法，其包括如下步骤：S1、往废水中依次添加过氧化氢和硫酸亚铁，Ca(OH)₂ 以及 Na₂CO₃，搅拌调节 pH 值至 6.5-8.5，静置 1h 后去除沉淀，将有机化工废水排入沉淀池中；S2、向 S1 中的废水里加入分子筛，搅拌，静置 1h 后去除沉淀，将上清液排入厌氧反应器中；S3、维持 S2 中上清液温度为 15-35℃，按照 COD:N:P 为 450:5:1 的比例添加氮磷源，调节 pH 值为 7.5-8.5，加入硫酸盐还原菌群进行厌氧处理，水力停留 24h 后输送至好氧反应器中；S4、维持 S3 中上清液温度为 20-35℃，按照 COD:N:P 为 250:5:1 的比例添加氮磷源，调节 pH 值为 6.5-8，添加嗜盐菌群和耐盐菌群进行一段好氧处理，曝气搅拌，水力停留 24h 后经二段好氧处理，曝气搅拌，水力停留 24h；S5、沉淀并上清出水。该废水处理工艺复杂，耗时长、需要调节 pH，有大量碱液消耗。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明第一个方面提供一种酸性有机废水的处理及资源化利用方法。

本发明提供的酸性有机废水的处理及资源化利用方法包括以下步骤：

- (1) 将酸性有机废水进行活性污泥处理；
- (2) 将步骤 (1) 处理后的酸性有机废水进行微藻处理。

本发明通过采用活性污泥处理和微藻处理的组合可以显著降低酸性有机废水的 COD

值。

根据本发明的一些实施方式，所述酸性有机废水为对苯二甲酸废水。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）处理之前酸性有机废水的 COD_{Cr} 值为 3000-30000 mg/L。

根据本发明的一些实施方式，所述酸性有机废水的 pH 值为 1-5。

在一些实施方式中，所述活性污泥选自好氧活性污泥。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中使用的活性污泥为将处理市政污水用的活性污泥驯化后的活性污泥。市政污水处理用的活性污泥无法适应废水的酸性环境，在用于酸性有机废水处理时，需要额外加碱调节 pH 至中性，并且 COD 去除率低。

根据本发明的一些实施方式，所述市政污水用的活性污泥中的微生物包括鞘脂杆菌纲 (Sphingobacteriia) 20-25%、 β -变形菌 (Betaproteobacteria) 20-25%， γ -变形菌 (Gammaproteobacteria) 15-20% 和梭状芽胞杆菌 (Clostridia) 10-15%。本领域技术人员容易理解，本发明上下文中，涉及微生物菌群结构的以上百分比均指细菌丰度，即某菌的基因数/总基因数。

在一个具体实施例中，所述市政污水用的活性污泥中的微生物包括鞘脂杆菌纲 (Sphingobacteriia) 22.83% $\pm$ 1%、 β -变形菌 (Betaproteobacteria) 22.62% $\pm$ 1%， γ -变形菌 (Gammaproteobacteria) 17.76% $\pm$ 1% 和梭状芽胞杆菌 (Clostridia) 11.57% $\pm$ 1%。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）使用的所述活性污泥中的微生物包括含量占总微生物的 10% 以上，优选 15% 以上，更优选 20-25% 的绿菌纲 (Chlorobia)。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）使用的活性污泥中的微生物包括 α -变形菌 (Alphaproteobacteria)、鞘脂杆菌纲 (Sphingobacteriia)、 β -变形菌 (Betaproteobacteria) 和绿菌纲 (Chlorobia)，其总量占总微生物的 50% 以上，优选 60% 以上，更优选 70% 以上。这四种菌为优势菌，是步骤（1）使用的活性污泥中的微生物的菌群结构中含量最高的前四种菌。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）使用的活性污泥中的微生物包括 15-25% 的 α -变形菌 (Alphaproteobacteria)、10-15% 的鞘脂杆菌纲 (Sphingobacteriia)、15-25% 的 β -变形菌 (Betaproteobacteria) 和 20-25% 的绿菌门，优选 20-22% 的 α -变形菌，11-13% 的鞘脂杆菌纲，18-21% 的 β -变形菌以及 21-25% 的绿菌纲。

上述实施方式中的活性污泥用于处理酸性有机废水具有以下优势：对废水负荷变动有很强的适应性，可以在处理过程中自我调节 pH 值至中性状态，因此处理过程中无需额外加碱调节 pH。此外，污泥可以持续使用，活性污泥体积不累积。

根据一些具体实施例，步骤（1）使用的活性污泥中的微生物包括 α -变形菌

(Alphaproteobacteria) 35.90%±1%，鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia) 23.83%±1%和异常球菌纲(Deinococci) 9.97%±1%。

根据一些具体实施例，步骤（1）使用的活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(Alphaproteobacteria)21.59%±1%、鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)12.68%±1%， β -变形菌(Betaproteobacteria) 19.15%±1%和绿菌纲(Chlorobia) 23.26%±1%。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）使用的所述活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(Alphaproteobacteria)，鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)和异常球菌纲(Deinococci)。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）使用的活性污泥中， α -变形菌(Alphaproteobacteria)，鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)和异常球菌纲(Deinococci)的总量占总微生物的 50%以上，优选 60%以上，更优选 70%以上。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）使用的活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(Alphaproteobacteria) 30-40%，鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia) 20-25%和异常球菌纲(Deinococci) 8-12%。

根据本发明的一些实施方式，所述活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(Alphaproteobacteria) 33-36 %，鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia) 22-24%和异常球菌纲(Deinococci) 9-10%。

根据本发明的一些优选实施方式，所述活性污泥的驯化方法包括：

第一阶段驯化：将处理市政污水用的活性污泥采用 COD_{Cr} 值为 3000-5000 mg/L，pH 值为 1-5 的酸性废水培养 8-10 天。

优选地，第一阶段驯化的培养温度均为 20-28 °C，溶氧量控制在 1-5 mg/L。

根据本发明的一些更优选实施方式，所述活性污泥的驯化方法还包括在第一阶段驯化之后的第二阶段驯化：用 COD 值分别为 6000-8000 mg/L、9000-15000 mg/L、16000-30000 mg/L 的酸性有机废水依次对第一阶段驯化后的活性污泥进行培养，培养时间均为 1-3 天。优选地，在第二阶段驯化过程中，添加 N 和 P 营养物质，氮源由尿素提供，磷源由磷酸氢二钾提供，比例为 COD 值：N：P = (95-102)：(0.8-1.3)：(0.7-1.2)，COD 值表示第二阶段驯化使用的废水的 COD 值，N 和 P 以元素质量计。

优选地，第二阶段驯化的培养温度均为 20-28 °C，溶氧量控制在 2-4 mg/L。

根据本发明的一些实施方式，所述活性污泥处理的时间为 5-96 h，优选为 5-48 h。根据一些优选实施例，所述活性污泥处理的时间为 2-6 小时，如 3-5 小时。

使用本发明的活性污泥用于处理酸性有机废水具有以下优势：对废水负荷变动有很强的适应性，可以在处理过程中自我调节 pH 值至中性状态，因此处理过程中无需额外加碱

调节 pH。此外，驯化后的污泥可以持续使用，活性污泥体积不累积。

而采用普通活性污泥如市政污水处理用的活性污泥由于无法适应废水的酸性环境，需要额外加碱调节 pH 至中性，COD 去除率低。

根据本发明的一些实施方式，所述微藻处理中使用的微藻为小球藻属。优选地，在使用前在光生物装置中将微藻驯化处理。微藻驯化处理的条件优选为使用待处理酸性有机废水培养 10-16 天，同时给予光照，优选光照强度为 3000-4100lux。

根据本发明的一些实施方式，所述微藻处理的时间为 5-240 h，优选为 12-36 h。根据一些优选实施例，所述微藻处理的时间为 15-22 小时，如 18-20 小时。

根据本发明的一些实施方式，所述方法还包括在活性污泥处理之前对酸性有机废水进行紫外光照射处理。优选地，所述紫外光照射处理的时间为 4-500 min，更优选为 5-60 min。

根据本发明的一些实施方式，所述方法还包括在所述微藻处理中，采用工业弛放气和/或生物质气源中的二氧化碳作为微藻生长的碳源。优选地，所述工业弛放气为烟气。所述烟气中二氧化碳的含量可以为 8v%-15v%，优选为 10v%-12.5v%。所述微藻处理过程中，所述二氧化碳的捕集率可以为 90%以上。

根据本发明的一些实施方式，经微藻处理后，所述酸性有机废水的 COD 值为小于 300 mg/L。

根据本发明的一些实施方式，所述方法还包括：将微藻处理使用后的微藻回收，作为生物质能源的材料用于裂解制生物质燃料气。

第二方面，本发明还提供了一种活性污泥的驯化方法，包括：

第一阶段驯化：将处理市政污水用的活性污泥采用 COD 值为 3000-5000 mg/L，pH 值为 1-5 的酸性废水培养 8-10 天。

优选地，第一阶段驯化的培养温度均为 20-28 °C，溶氧量控制在 2-4 mg/L。

根据本发明的一些优选实施方式，所述驯化方法还包括在第一阶段之后的第二阶段驯化：用 COD 值分别为 6000-8000 mg/L、9000-15000 mg/L、16000-30000 mg/L 的酸性有机废水依次对第一阶段驯化后的活性污泥进行培养，培养时间均为 1-3 天。优选地，在第二阶段驯化过程中，添加 N 和 P 营养物质，氮源由尿素提供，磷源由磷酸氢二钾提供，比例为 COD: N: P = (95-102): (0.8-1.3): (0.7-1.2)，COD 表示第二阶段驯化使用的废水的 COD 值，N 和 P 以元素质量计。

优选地，第二阶段驯化的培养温度均为 20-28 °C，溶氧量控制在 2-4 mg/L。

第三方面，本发明还提供了一种适用于处理酸性有机废水的活性污泥，所述活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(Alphaproteobacteria)、鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)、 β -变形菌(Betaproteobacteria)和绿菌纲(Chlorobia)，其总量占总微生物的 50%以上，优选 60%以上，更优选 70%以上。

根据本发明的一些实施方式，所述活性污泥中的微生物中包括 15-25%的 α -变形菌(Alphaproteobacteria)、10-15%的鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)、15-25%的 β -变形菌(Betaproteobacteria)和 20-25%的绿菌门，优选所述活性污泥中的微生物中包括 20-22%的 α -变形菌，11-13%的鞘脂杆菌纲，18-21%的 β -变形菌以及 21-25%的绿菌纲。

根据本发明的一些实施方式，活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(Alphaproteobacteria)、鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)、 β -变形菌(Betaproteobacteria)和绿菌纲(Chlorobia)，其总量占总微生物的 50%以上，优选 60%以上，更优选 70%以上。

根据本发明的一些实施方式，活性污泥中的微生物包括 15-25%的 α -变形菌(Alphaproteobacteria)、10-15%的鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)、15-25%的 β -变形菌(Betaproteobacteria)和 20-25%的绿菌门，优选 20-22%的 α -变形菌，11-13%的鞘脂杆菌纲，18-21%的 β -变形菌以及 21-25%的绿菌纲。

根据本发明的一些实施方式，所述活性污泥中的微生物包括含量占总微生物的 10%以上，优选 15%以上，更优选 20-25%的绿菌纲(Chlorobia)。

根据本发明的一些实施方式，所述活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(Alphaproteobacteria)，鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)和异常球菌纲(Deinococci)。

根据本发明的一些实施方式， α -变形菌(Alphaproteobacteria)，鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)和异常球菌纲(Deinococci)的总量占总微生物的 50%以上，优选 60%以上，更优选 70%以上。

根据本发明的一些实施方式，所述活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(Alphaproteobacteria) 30-40%，鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia) 20-25%和异常球菌纲(Deinococci) 8-12%。

根据本发明的一些实施方式，所述活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(Alphaproteobacteria) 33-36%，鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia) 22-24%和异常球菌纲(Deinococci) 9-10%。根据一些具体实施例，活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(Alphaproteobacteria) 35.90% $\pm$ 1%，鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia) 23.83% $\pm$ 1%和异常球菌纲(Deinococci) 9.97% $\pm$ 1%。

根据一些具体实施例，活性污泥中的微生物包括 α -变形菌

(Alphaproteobacteria)21.59%±1%、鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)12.68%±1%，β-变形菌(Betaproteobacteria) 19.15%±1%和绿菌纲(Chlorobia) 23.26%±1%。

根据一些优选实施例，活性污泥中的微生物的优势菌为α-变形菌(Alphaproteobacteria)和鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)、β-变形菌(Betaproteobacteria)和绿菌门(Chlorobia)，比例分别为21-22%、12-13%、19-20%和23-24%。更具体地，在一些实施例中，活性污泥中的微生物的优势菌为α-变形菌(Alphaproteobacteria)和鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)、β-变形菌(Betaproteobacteria)和绿菌门(Chlorobia)，其比例分别21.59%、12.68%、19.15%和23.26%。

在上述实施方式中，所述活性污泥具有以下优势：对酸性有机废水废水负荷变动有很强的适应性，活性污泥体积不累积，可以在处理过程中自我调节pH值至中性状态。

第四个方面，本发明还提供了根据本发明第二个方面和/或第三个方面所述的活性污泥在有机废水处理中的应用，尤其是酸性有机废水。在一些实施例中，所述酸性有机废水为对苯二甲酸废水。在一些实施例中，所述酸性有机废水的pH值为1-5。

本申请中，术语“对苯二甲酸废水”是指对苯二甲酸生产过程中排放的废水，主要污染物为对苯二甲酸、醋酸和苯甲酸等。

根据一些实施方式，本发明提供的酸性有机废水处理及资源化利用方法通过酸性有机废水处理和烟气二氧化碳培养微藻技术，利用烟气中的CO₂和余热处理PTA废水，同时进行微藻生物质气化，开发以废制废的烟气二氧化碳工业利用技术，在净化废水的同时副产物质能源，实现“以废制废”和“变废为宝”，符合当前绿色化工和循环经济的主体，具有巨大的经济价值和社会意义。此外，本发明方法解决了现有敞开式微藻培养体系中由于液层薄引起的CO₂利用率低的问题，提高了微藻培养过程中微藻积累油脂能力，提高了CO₂利用率，简化了培养装置。

具体实施方式

为使本发明的技术方案更加容易理解，下面将结合实施例来详细说明本发明，这些实施例仅起说明性作用，并不局限于本发明的应用范围。

一、活性污泥

1、微生物驯化过程

取来自市政污水厂的活性污泥，在实验室置于好氧反应装置中驯化处理，整个驯化过程分为两阶段。第一阶段（初步驯化），用稀释的对苯二甲酸废水（COD 浓度为 3000-5000 mg/L，pH 值为 4）培养活性污泥 8-10 天，得到初级驯化活性污泥；第二阶段（深度驯化），使用稀释的对苯二甲酸废水进一步培养初级驯化活性污泥共计 6-9 天。其中，第 1-3 天用 COD 为 6000-8000 mg/L 稀释对苯二甲酸废水培养；第 4-6 天用 COD 为 9000-15000 mg/L 稀释对苯二甲酸废水培养；第 7-9 天用 COD 为 16000-30000 mg/L 稀释对苯二甲酸废水培养。在深度驯化过程中，添加 N 和 P 营养物质，氮源由尿素提供，磷源由磷酸氢二钾提供，比例为 COD: N: P = 95-102: 0.8-1.3: 0.7-1.2。第一与第二阶段驯化培养温度均为 20-28 °C，溶氧量控制在 2-4 mg/L。

2、微生物菌群结构解析与表征

测活性污泥中各微生物的种类及含量：活性污泥样品收集，DNA 抽提和 PCR 扩增，Illumina Miseq 测序，得到测序结果分析确定种类与含量(丰度)。

未驯化前活性污泥中的微生物主要为鞘脂杆菌纲 (Sphingobacteriia, 22.83%)、β-变形菌(Betaproteobacteria, 22.62%)，γ-变形菌(Gammaproteobacteria, 17.76%)和梭状芽胞杆菌(Clostridia, 11.57%)。

初步驯化之后的活性污泥中的微生物主要以 α-变形菌(Alphaproteobacteria, 35.90%)，鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia, 23.83%)和异常球菌纲(Deinococci, 9.97%)为主。该结果显示主要菌群结构发生了较大的改变。

通过深度驯化后，α-变形菌(Alphaproteobacteria)和鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)还是优势菌纲，但是所占比例由初步驯化时候的 35.90%和 23.83%分别下降到了 21.59%和 12.68%。此外 β-变形菌(Betaproteobacteria)和绿菌门(Chlorobia)有明显增加，由 8.12%和 0.35%增加到了 19.15%和 23.26%。

检测了活性污泥表观产率 Y_{obs} 值 (Y_{obs} =污泥增长量/COD 消耗量 (mg MLSS/ mg COD))。在驯化第一阶段 Y_{obs} 值为 0.02-0.05 g MLSS/g COD，在驯化第二阶段 Y_{obs} 值为 0.04-0.06 g MLSS/g COD。这表明经过初步驯化和深度驯化后，活性污泥中的微生物的群落结构优化，达到了适应性生长与内源性消耗的动态平衡，因此，活性污泥不产生积累。

此外，驯化后的活性污泥能够在酸性废水处理使 pH 回升，这是本发明驯化后的活性污泥的特性。

总之，本发明驯化的活性污泥对 PTA 废水负荷变动有很强的适应性，活性污泥体积

不累积，可以在处理过程中自我调节 pH 值至中性状态。

二、微藻

微藻采用淡水中的常见种类小球藻属(*Chlorella*)藻种，在实验室置于光生物装置中驯化处理，使用待处理废水（对苯二甲酸废水）培养 10-16 天，培养温度为 20-28 °C，同时每天给予一定的光照，光照强度为 3000-4100 lux。

实施例 1

一个含有 PTA 废水的污水源每天排放量 4 吨，PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 20000 mg/L，水温 40°C，废水的 pH 值为 4。采用本发明提供的方法进行处理，首先采用波长为 365nm 的紫外光进行紫外光照射处理，将 PTA 分子进行分解，然后进行活性污泥（采用上述深度驯化后的活性污泥）预处理，活性污泥处理后的废水的 pH 值为 5.8，COD_{Cr} 含量为 1809 mg/L。之后水样进入微藻池进行微藻（小球藻属）处理，同时通入二氧化碳含量为 12v% 的烟气为微藻生产供应二氧化碳，总共处理停留时间 24 h 后（其中紫外光照射处理 10 min，活性污泥处理 8 h，微藻处理 15.83 h），PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 128 mg/L，烟气中二氧化碳的捕集率达到 91%。反应器中的微藻定期置换，用于裂解制燃料气。

对比例 1

含 PTA 的废水和烟气条件与实施例 1 相同，不同之处在于，采用传统的活性污泥法处理，其中将上述来自市政污水厂的活性污泥将与待处理的废水充分混合后，曝气。由于废水的 pH 值为 4，污泥中的活性组分难以存活，传统方法无法处理含 PTA 废水，只能通过中和及稀释后进行处理，处理周期 48 h，处理后废水的 COD_{Cr} 含量为 1000 mg/L。

实施例 2

一个含有 PTA 废水的污水源每天排放量 40 吨，PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 15000 mg/L，水温 40°C，废水的 pH 值为 4.4。采用本发明提供的方法进行处理，首先采用波长为 365nm 的紫外光进行紫外光照射处理，将 PTA 分子进行分解，然后进行活性污泥预处理，之后水样进入微藻池进行微藻处理，同时通入二氧化碳含量为 8v% 的烟气为微藻生产供应二氧化碳，总共处理停留时间 20 h 后（其中紫外光照射处理 15 min，活性污泥处理 6.75 h，微藻处理 13 h），PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 107 mg/L，烟气中二氧化碳的捕集率达到 90.8%。反应器中的微藻定期置换，用于裂解制燃料气。

对比例 2

含 PTA 的废水和烟气条件与实施例 2 相同，不同之处在于，采用传统的活性污泥法处理，采用传统的活性污泥法处理，其中将上述来自市政污水厂的活性污泥将与待处理的废水充分混合后，曝气。由于废水的 pH 值为 4.4，污泥中的活性组分难以存活，传统方法无法处理含 PTA 废水，只能通过中和及稀释后进行处理，处理周期 48 h，处理后废水的 COD_{Cr} 含量为 1000 mg/L。

实施例 3

一个含有 PTA 废水的污水源每天排放量 10 吨，PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 30000 mg/L，水温 45℃，废水的 pH 值为 3.8。采用本发明提供的方法进行处理，首先采用波长为 365nm 的紫外光进行紫外光照射处理，将 PTA 分子进行分解，然后进行活性污泥预处理，活性污泥处理后的废水的 pH 值为 6.1，COD_{Cr} 含量为 2910mg/L。之后水样进入微藻池进行微藻处理，同时通入二氧化碳含量为 15v% 的烟气为微藻生产供应二氧化碳，总共处理停留时间 28 h 后（其中紫外光照射处理 6 min，活性污泥处理 13 h，微藻处理 14.9 h），PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 159 mg/L，烟气中二氧化碳的捕集率达到 91.5%。反应器中的微藻定期置换，用于裂解制燃料气。

对比例 3

含 PTA 的废水和烟气条件与实施例 3 相同，不同之处在于，采用传统的活性污泥法处理，其中将上述来自市政污水厂的活性污泥将与待处理的废水充分混合后，曝气。由于废水的 pH 值为 3.8，污泥中的活性组分难以存活，传统方法无法处理含 PTA 废水，只能通过中和及稀释后进行处理，处理周期 60 h，处理后废水的 COD_{Cr} 含量为 1200 mg/L。

实施例 4

一个含有 PTA 废水的污水源每天排放量 1 吨，PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 10000 mg/L，水温 35℃，废水的 pH 值为 4.8。采用本发明提供的方法进行处理，首先采用波长为 365nm 的紫外光进行紫外光照射处理，将 PTA 分子进行分解，然后进行活性污泥预处理，活性污泥处理后的废水的 pH 值为 5.98，COD_{Cr} 含量为 1851mg/L。之后水样进入微藻池进行微藻处理，同时通入二氧化碳含量为 12v% 的烟气为微藻生产供应二氧化碳，总共处理停留时间 22 h 后（其中紫外光照射处理 4 min，活性污泥处理 9 h，微藻处理 12.93 h），PTA

废水的 COD_{Cr} 含量为 89 mg/L，烟气中二氧化碳的捕集率达到 93.5%。反应器中的微藻定期置换，用于裂解制燃料气。

对比例 4

含 PTA 的废水和烟气条件与实施例 4 相同，不同之处在于，采用传统的活性污泥法处理，其中将上述来自市政污水厂的活性污泥将与待处理的废水充分混合后，曝气。由于废水的 pH 值为 4.8，污泥中的活性组分难以存活，传统方法无法处理含 PTA 废水，只能通过中和及稀释后进行处理，处理周期 40 h，处理后废水的 COD_{Cr} 含量为 700 mg/L。

实施例 5

一个含有 PTA 废水的污水源每天排放量 80 吨，PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 17000 mg/L，水温 45℃，废水的 pH 值为 4.5。采用本发明提供的方法进行处理，首先采用波长为 365nm 的紫外光进行紫外光照射处理，将 PTA 分子进行分解，然后进行活性污泥预处理，活性污泥处理后的废水的 pH 值为 6.02，COD_{Cr} 含量为 2080 mg/L。之后水样进入微藻池进行微藻处理，同时通入二氧化碳含量为 10v% 的烟气为微藻生产供应二氧化碳，总共处理停留时间 28 h 后（其中紫外光照射处理 40 min，活性污泥处理 10 h，微藻处理 17.33 h），PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 129 mg/L，烟气中二氧化碳的捕集率达到 90.5%。反应器中的微藻定期置换，用于裂解制燃料气。

对比例 5

含 PTA 的废水和烟气条件与实施例 5 相同，不同之处在于，采用传统的活性污泥法处理，其中将上述来自市政污水厂的活性污泥将与待处理的废水充分混合后，曝气。由于废水的 pH 值为 4.5，污泥中的活性组分难以存活，传统方法无法处理含 PTA 废水，只能通过中和及稀释后进行处理，处理周期 36 h，处理后废水的 COD_{Cr} 含量为 1300 mg/L。

实施例 6

一个含有 PTA 废水的污水源每天排放量 30 吨，PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 23000 mg/L，水温 40℃，废水的 pH 值为 4.2。采用本发明提供的方法进行处理，首先采用波长为 365nm 的紫外光进行紫外光照射处理，将 PTA 分子进行分解，然后进行活性污泥预处理，活性污泥处理后的废水的 pH 值为 5.95，COD_{Cr} 含量为 4810 mg/L。之后水样进入微藻池进行微藻处理，同时通入二氧化碳含量为 12.5v% 的烟气为微藻生产供应二氧化碳，总共处理

停留时间 30 h 后（其中紫外光照射处理 12 min，活性污泥处理 10 h，微藻处理 19.8 h），PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 179 mg/L，烟气中二氧化碳的捕集率达到 91.3%。反应器中的微藻定期置换，用于裂解制燃料气。

对比例 6

含 PTA 的废水和烟气条件与实施例 6 相同，不同之处在于，采用传统的活性污泥法处理，其中将上述来自市政污水厂的活性污泥将与待处理的废水充分混合后，曝气。由于废水的 pH 值为 4.2，污泥中的活性组分难以存活，传统方法无法处理含 PTA 废水，只能通过中和及稀释后进行处理，处理周期 42 h，处理后废水的 COD_{Cr} 含量为 1500 mg/L。

实施例 7

一个含有 PTA 废水的污水源每天排放量 15 吨，PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 29000 mg/L，水温 40℃，废水的 pH 值为 3.9。采用本发明提供的方法进行处理，首先采用波长为 365nm 的紫外光进行紫外光照射处理，将 PTA 分子进行分解，然后进行活性污泥预处理，活性污泥处理后的废水的 pH 值为 5.89，COD_{Cr} 含量为 3284 mg/L，之后水样进入微藻池进行微藻处理，同时通入二氧化碳含量为 12v% 的烟气为微藻生产供应二氧化碳，总共处理停留时间 30 h 后（其中紫外光照射处理 10 min，活性污泥处理 8 h，微藻处理 21.83 h），PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 209 mg/L，烟气中二氧化碳的捕集率达到 90.3%。反应器中的微藻定期置换，用于裂解制燃料气。

对比例 7

含 PTA 的废水和烟气条件与实施例 7 相同，不同之处在于，采用传统的活性污泥法处理，其中将上述来自市政污水厂的活性污泥将与待处理的废水充分混合后，曝气。由于废水的 pH 值为 3.9 左右，污泥中的活性组分难以存活，传统方法无法处理含 PTA 废水，只能通过中和及稀释后进行处理，处理周期 45 h，处理后废水的 COD_{Cr} 含量为 1700 mg/L。

实施例 8

与实施例 1 使用的废水以及处理步骤基本相同，区别仅在于在活性污泥预处理步骤使用的是未驯化的活性污泥，即上述来自市政污水厂的活性污泥。

处理后的 PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 11000mg/L，烟气中二氧化碳的捕集率达到 5%。反应器中的微藻定期置换，用于裂解制燃料气。

实施例 9

与实施例 1 使用的废水以及处理步骤基本相同,区别仅在于在活性污泥预处理步骤使用的是上述初步驯化后的活性污泥。

处理后的 PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 450mg/L, 烟气中二氧化碳的捕集率达到 71%。反应器中的微藻定期置换, 用于裂解制燃料气。

实施例 10

与实施例 1 使用的废水相同, 处理步骤的不同之处在于未采用波长为 365nm 的紫外光对废水进行紫外光照射处理。即废水经活性污泥(8 小时)和微藻(16 小时)两步处理。处理后的 PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 780mg/L, 烟气中二氧化碳的捕集率达到 85%。反应器中的微藻定期置换, 用于裂解制燃料气。

实施例 11

与实施例 1 使用的废水相同, 处理步骤的不同之处仅在于未采用微藻处理, 即废水经紫外光照射和活性污泥处理, 其中紫外光照射处理 10min, 活性污泥处理 23 小时 50 分钟。

处理后的 PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 124mg/L, 烟气中二氧化碳的捕集率为 0%。

实施例 12

与实施例 1 使用的废水相同, 处理步骤的不同之处在于微藻处理步骤中, 使用的微藻种类不同, 在本实施例中微藻为微囊藻属(Microcystis)。

处理后的 PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 205 mg/L, 烟气中二氧化碳的捕集率达到 70%。反应器中的微藻定期置换, 用于裂解制燃料气。

实施例 13

与实施例 1 的区别在于, 紫外照射时间延长至 80 分钟, 活性污泥处理时间为 8 小时, 微藻处理时间为 15.5 小时。

处理后的 PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 135mg/L, 烟气中二氧化碳的捕集率达到 91.2%。反应器中的微藻定期置换, 用于裂解制燃料气。

实施例 14

与实施例 1 的区别在于，紫外照射时间为 10 分钟，活性污泥处理时间为 4 小时，微藻处理时间为 19 小时 50 分钟。

处理后的 PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 92 mg/L，烟气中二氧化碳的捕集率达到 95.4%。反应器中的微藻定期置换，用于裂解制燃料气。

实施例 15

与实施例 1 的区别在于，紫外照射时间为 10 分钟，活性污泥处理时间为 11 小时 55 分钟，微藻处理时间为 11 小时 55 分钟。

处理后的 PTA 废水的 COD_{Cr} 含量为 112 mg/L，烟气中二氧化碳的捕集率达到 93.2%。反应器中的微藻定期置换，用于裂解制燃料气。

权利要求书

1、一种酸性有机废水的处理及资源化利用方法，包括以下步骤：

(1) 将酸性有机废水进行活性污泥处理；

(2) 将步骤(1)处理后的酸性有机废水进行微藻处理。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述酸性有机废水为对苯二甲酸废水；和/或步骤(1)处理之前酸性有机废水的COD_{Cr}含量为3000-30000 mg/L，和/或所述酸性有机废水的pH值为1-5。

3、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，步骤(1)中使用的活性污泥为驯化后的活性污泥，优选所述活性污泥的驯化方法包括：

第一阶段驯化：将处理市政污水用的活性污泥采用COD_{Cr}含量为3000-5000 mg/L，pH值为1-5的酸性废水培养8-10天；

优选地，第一阶段驯化的培养温度均为20-28℃，溶氧量控制在2-4 mg/L。

4、根据权利要求1-3中任一项所述的方法，其特征在于，所述活性污泥的驯化方法还包括在第一阶段驯化之后的第二阶段驯化：用COD_{Cr}含量分别为6000-8000 mg/L、9000-15000 mg/L、16000-30000 mg/L的酸性有机废水依次对第一阶段驯化后的活性污泥进行培养，培养时间均为1-3天；

优选地，在第二阶段驯化过程中，添加N和P营养物质，氮源由尿素提供，磷源由磷酸氢二钾提供，比例为COD：N：P = (95-102)：(0.8-1.3)：(0.7-1.2)；

优选地，第二阶段的培养温度均为20-28℃，溶氧量控制在2-4 mg/L。

5、根据权利要求1-4中任一项所述的方法，其特征在于，所述活性污泥中的微生物包括含量占总微生物的10%以上，优选150%以上，更优选20-25%以上的绿菌纲(Chlorobia)。

6、根据权利要求1-5中任一项所述的方法，其特征在于，所述活性污泥中的微生物包括α-变形菌(Alphaproteobacteria)、鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)、β-变形菌(Betaproteobacteria)和绿菌纲(Chlorobia)，其总量占总微生物的50%以上，优选60%以上，更优选70%以上。

7、根据权利要求1-6中任一项所述的方法，其特征在于，所述活性污泥中的微生物包括15-25%的α-变形菌(Alphaproteobacteria)、10-15%的鞘脂杆菌纲(Sphingobacteriia)、15-25%的β-变形菌(Betaproteobacteria)和20-25%的绿菌纲，优选20-22%的α-变形菌，11-13%的鞘脂杆菌纲，18-21%的β-变形菌以及21-25%的绿菌纲。

8、根据权利要求1-7中任一项所述的方法，其特征在于，所述活性污泥中的微生物

包括 α -变形菌 (Alphaproteobacteria)，鞘脂杆菌纲 (Sphingobacteriia) 和异常球菌纲 (Deinococci)；

优选地， α -变形菌 (Alphaproteobacteria)，鞘脂杆菌纲 (Sphingobacteriia) 和异常球菌纲 (Deinococci) 的总量占总微生物的 50% 以上，优选 60% 以上，更优选 70% 以上；

优选地，所述活性污泥中的微生物包括 α -变形菌 (Alphaproteobacteria) 30-40%，鞘脂杆菌纲 (Sphingobacteriia) 20-25% 和异常球菌纲 (Deinococci) 8-12%；

更优选地，所述活性污泥中的微生物包括 α -变形菌 (Alphaproteobacteria) 33-36%，鞘脂杆菌纲 (Sphingobacteriia) 22-24% 和异常球菌纲 (Deinococci) 9-10%。

9、根据权利要求 1-8 中任一项所述的方法，其特征在于，所述活性污泥处理的时间为 5-96 h，优选为 5-48 h；和/或所述微藻处理的时间为 5-240 h，优选为 12-36 h。

10、根据权利要求 1-9 中任一项所述的方法，其特征在于，所述微藻处理中使用的微藻为小球藻属；优选地，在使用前在光生物装置中将微藻驯化处理，驯化处理的条件优选为使用待处理酸性有机废水培养 10-16 天，同时给予光照，优选光照强度为 3000-4100 lux。

11、根据权利要求 1-10 中任一项所述的方法，其特征在于，所述方法还包括在活性污泥处理之前对酸性有机废水进行紫外光照射处理；优选地，所述紫外光照射处理的时间为 4-500 min，更优选为 5-60 min。

12、根据权利要求 1-11 中任一项所述的方法，其特征在于，所述方法还包括在所述微藻处理中，采用工业弛放气和/或生物质气源中的二氧化碳作为微藻生长的碳源；优选地，所述工业弛放气为烟气，所述烟气中二氧化碳的含量可以为 8v%-15v%，优选为 10v%-12.5v%。

13、根据权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述方法还包括将微藻处理使用后的微藻回收，作为生物质能源的材料用于裂解制生物质燃料气。

14、一种活性污泥的驯化方法，包括：

第一阶段驯化：将处理市政污水用的活性污泥采用 COD 值为 3000-5000 mg/L，pH 值为 1-5 的酸性有机废水培养 8-10 天；

优选地，第一阶段驯化的培养温度均为 20-28 °C，溶氧量控制在 1-5 mg/L，优选 2-4 mg/L。

15、根据权利要求 14 所述的驯化方法，其特征在于，所述驯化方法还包括在第一阶段驯化之后的第二阶段驯化：用 COD 值分别为 6000-8000 mg/L、9000-15000 mg/L、16000-30000 mg/L 的酸性有机废水依次对第一阶段驯化后的活性污泥进行培养，培养时间均为 1-3 天；优选地，第二阶段的培养温度均为 20-28 °C，溶氧量控制在 2-4 mg/L，1-5 mg/L，

优选 2-4 mg/L。

16、根据权利要求 15 所述的驯化方法，其特征在于，在第二阶段驯化过程中，添加 N 和 P 营养物质，氮源由尿素提供，磷源由磷酸氢二钾提供，比例为 COD:N:P = (95-102):(0.8-1.3):(0.7-1.2)；

17、一种适用于处理酸性有机废水的活性污泥，所述活性污泥中的微生物包括含量占总微生物的 10%以上，优选 15%以上，更优选 20-25%的绿菌纲(*Chlorobia*)。

18、根据权利要求 17 所述的活性污泥，其特征在于，所述活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(*Alphaproteobacteria*)、鞘脂杆菌纲(*Sphingobacteriia*)、 β -变形菌(*Betaproteobacteria*)和绿菌纲(*Chlorobia*)，其总量占总微生物的 50%以上，优选 60%以上，更优选 70%以上。

19、根据权利要求 17 或 18 所述的活性污泥，其特征在于，所述活性污泥的微生物中包括 15-25%的 α -变形菌(*Alphaproteobacteria*)、10-15%的鞘脂杆菌纲(*Sphingobacteriia*)、15-25%的 β -变形菌(*Betaproteobacteria*)和 20-25%的绿菌纲，优选地，所述活性污泥中的微生物中包括所述 20-22%的 α -变形菌，11-13%的鞘脂杆菌纲，18-21%的 β -变形菌以及 21-25%的绿菌纲。

20、根据权利要求 17-19 中任一项所述的活性污泥，其特征在于，所述活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(*Alphaproteobacteria*)，鞘脂杆菌纲(*Sphingobacteriia*)和异常球菌纲(*Deinococci*)；

优选地， α -变形菌(*Alphaproteobacteria*)，鞘脂杆菌纲(*Sphingobacteriia*)和异常球菌纲(*Deinococci*)的总量占总微生物的 50%以上，优选 60%以上，更优选 70%以上；

优选地，所述活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(*Alphaproteobacteria*) 30-40%，鞘脂杆菌纲(*Sphingobacteriia*) 20-25%和异常球菌纲(*Deinococci*) 8-12%；

更优选地，所述活性污泥中的微生物包括 α -变形菌(*Alphaproteobacteria*) 33-36%，鞘脂杆菌纲(*Sphingobacteriia*) 22-24%和异常球菌纲(*Deinococci*) 9-10%。

21、根据权利要求 14-16 中任一项所述的驯化方法得到的活性污泥和/或权利要求 17-20 中任一项所述的活性污泥在酸性有机废水处理中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/111721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 9/14(2006.01)i; C02F 3/32(2006.01)i; C02F 3/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC; VEN; CNABS; CNTXT; CNKI; Elsevier: 活性污泥, 污泥, 藻, 微藻, 驯化, 酸性废水, activated, sludge, algae, microalgae, domesticat+, acclimatizat+, acid, sewage

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104556545 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 29 April 2015 (2015-04-29) description, paragraph [0006]	1, 2, 9-13
Y	CN 104556545 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 29 April 2015 (2015-04-29) description, paragraph [0006]	3-8
X	CN 101376552 A (ZIJIN MINING GROUP CO., LTD.) 04 March 2009 (2009-03-04) description, page 3, paragraph 1	14-21
Y	CN 101376552 A (ZIJIN MINING GROUP CO., LTD.) 04 March 2009 (2009-03-04) description, page 3, paragraph 1	3-8
X	CN 102336498 A (CAI, Zhiwu) 01 February 2012 (2012-02-01) claim 1	1, 2, 9-13
X	CN 101767893 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.) 07 July 2010 (2010-07-07) claim 4	1, 2, 9-13
X	US 2014144839 A1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29 May 2014 (2014-05-29) claim 6	1, 2, 9-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 2019

Date of mailing of the international search report

31 December 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/111721

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012153174 A2 (ARIEL-UNIVERSITY RESEARCH AND DEVELOPMENT COMPANY, LTD. et al.) 15 November 2012 (2012-11-15) entire document	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/111721

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104556545	A	29 April 2015	None			
CN	101376552	A	04 March 2009	None			
CN	102336498	A	01 February 2012	CN	102336498	B	13 March 2013
CN	101767893	A	07 July 2010	CN	101767893	B	14 November 2012
US	2014144839	A1	29 May 2014	KR	101414769	B1	03 July 2014
				KR	20140068485	A	09 June 2014
WO	2012153174	A2	15 November 2012	EP	2704999	A2	12 March 2014
				IL	229191	A	29 March 2018
				US	9771287	B2	26 September 2017
				US	2014124438	A1	08 May 2014
				IL	229191	D0	31 December 2013
				EP	2704999	B1	20 February 2019
				WO	2012153174	A3	14 March 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/111721

A. 主题的分类 C02F 9/14(2006.01)i; C02F 3/32(2006.01)i; C02F 3/12(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C02F 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) EPDOC;VEN;CNABS;CNTXT;CNKI;Elsevier:活性污泥, 污泥, 藻, 微藻, 驯化, 酸性废水, activated, sludge, algae, microalgae, domesticat+, acclimatizat+, acid, sewage																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 104556545 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第[0006]段</td> <td>1、2、9-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104556545 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第[0006]段</td> <td>3-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101376552 A (资金矿业集团股份有限公司) 2009年 3月 4日 (2009 - 03 - 04) 说明书第3页第1段</td> <td>14-21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101376552 A (资金矿业集团股份有限公司) 2009年 3月 4日 (2009 - 03 - 04) 说明书第3页第1段</td> <td>3-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102336498 A (蔡志武) 2012年 2月 1日 (2012 - 02 - 01) 权利要求1</td> <td>1、2、9-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101767893 A (清华大学等) 2010年 7月 7日 (2010 - 07 - 07) 权利要求4</td> <td>1、2、9-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2014144839 A1 (KOREA INST SCI & TECH) 2014年 5月 29日 (2014 - 05 - 29) 权利要求6</td> <td>1、2、9-13</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 104556545 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第[0006]段	1、2、9-13	Y	CN 104556545 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第[0006]段	3-8	X	CN 101376552 A (资金矿业集团股份有限公司) 2009年 3月 4日 (2009 - 03 - 04) 说明书第3页第1段	14-21	Y	CN 101376552 A (资金矿业集团股份有限公司) 2009年 3月 4日 (2009 - 03 - 04) 说明书第3页第1段	3-8	X	CN 102336498 A (蔡志武) 2012年 2月 1日 (2012 - 02 - 01) 权利要求1	1、2、9-13	X	CN 101767893 A (清华大学等) 2010年 7月 7日 (2010 - 07 - 07) 权利要求4	1、2、9-13	X	US 2014144839 A1 (KOREA INST SCI & TECH) 2014年 5月 29日 (2014 - 05 - 29) 权利要求6	1、2、9-13
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 104556545 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第[0006]段	1、2、9-13																								
Y	CN 104556545 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第[0006]段	3-8																								
X	CN 101376552 A (资金矿业集团股份有限公司) 2009年 3月 4日 (2009 - 03 - 04) 说明书第3页第1段	14-21																								
Y	CN 101376552 A (资金矿业集团股份有限公司) 2009年 3月 4日 (2009 - 03 - 04) 说明书第3页第1段	3-8																								
X	CN 102336498 A (蔡志武) 2012年 2月 1日 (2012 - 02 - 01) 权利要求1	1、2、9-13																								
X	CN 101767893 A (清华大学等) 2010年 7月 7日 (2010 - 07 - 07) 权利要求4	1、2、9-13																								
X	US 2014144839 A1 (KOREA INST SCI & TECH) 2014年 5月 29日 (2014 - 05 - 29) 权利要求6	1、2、9-13																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																										
国际检索实际完成的日期 2019年 12月 12日		国际检索报告邮寄日期 2019年 12月 31日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 曹梦 电话号码 (86-10)-62084995																								

国际检索报告

国际申请号	
-------	--

PCT/CN2019/111721

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	WO 2012153174 A2 (UNIV ARIEL RES & DEV CO LTD等) 2012年 11月 15日 (2012 - 11 - 15) 全文	1-21

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/111721

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104556545	A	2015年 4月 29日	无			
CN	101376552	A	2009年 3月 4日	无			
CN	102336498	A	2012年 2月 1日	CN	102336498	B	2013年 3月 13日
CN	101767893	A	2010年 7月 7日	CN	101767893	B	2012年 11月 14日
US	2014144839	A1	2014年 5月 29日	KR	101414769	B1	2014年 7月 3日
				KR	20140068485	A	2014年 6月 9日
WO	2012153174	A2	2012年 11月 15日	EP	2704999	A2	2014年 3月 12日
				IL	229191	A	2018年 3月 29日
				US	9771287	B2	2017年 9月 26日
				US	2014124438	A1	2014年 5月 8日
				IL	229191	D0	2013年 12月 31日
				EP	2704999	B1	2019年 2月 20日
				WO	2012153174	A3	2013年 3月 14日