

(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
2018 年 1 月 18 日 (18.01.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/010217 A1

(51) 国际专利分类号:
C02F 3/28 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/092012

(22) 国际申请日: 2016 年 7 月 28 日 (28.07.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610559203.3 2016年7月15日 (15.07.2016) CN

(71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 王新华(WANG, Xinhua); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号耿晓岳, Jiangsu 214122

(CN)。 刘金梦(LIU, Jinneng); 中国江苏省无锡市蠡湖大道1800号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。
李秀芬(LI, Xiufen); 中国江苏省无锡市蠡湖大道1800号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司(HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省哈尔滨市松北区科技一街 99 号 18 栋 E501 耿晓岳, Heilongjiang 150028 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

(54) Title: TERNARY SEWAGE TREATMENT METHOD COUPLING ANAEROBIC ACIDOGENESIS, FORWARD OSMOSIS, AND MICROBIAL FUEL CELL

(54) 发明名称: 一种耦合厌氧产酸、正渗透和微生物燃料电池的三元污水处理方法

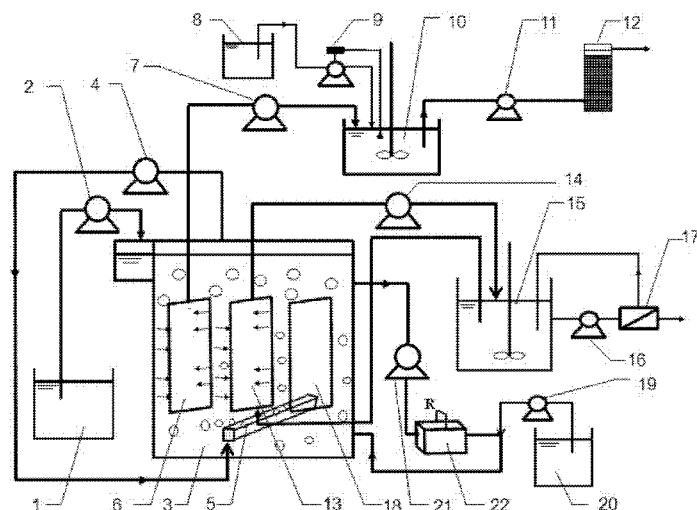


图 1

(57) Abstract: A ternary combined anaerobic reactor coupling anaerobic acidogenesis, forward osmosis (FO), and a microbial fuel cell (MFC), mainly comprising an anaerobic acidogenesis means (3), a draw solution tank (15), an RO film processing means (17), an MFC means (22), a settling tank (10), and an adsorption means (12). The anaerobic acidogenesis means (3) comprises an MF film assembly (6) and an FO film assembly (13); the MF film assembly (6) is connected to the settling tank (10) by means of a pipeline; the settling tank (10) is connected to the adsorption means (12) by means of a pipeline; the FO film assembly (13) is connected to the draw solution tank (15) by means of a pipeline; the draw solution tank (15) is connected to the RO film processing means (17); the

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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

MFC means (22) is connected to the anaerobic acidogenesis means (3). Also provided is a sewage treatment method using the ternary combined anaerobic reactor coupling anaerobic acidogenesis, FO, and an MFC.

(57) 摘要: 一种耦合厌氧产酸、FO和MFC的三元组合厌氧反应器, 主要包括厌氧产酸装置(3)、汲取液池(15)、RO膜处理装置(17)、微生物燃料电池装置MFC(22)、沉淀池(10)、吸附装置(12); 厌氧产酸装置(3)中包括MF膜组件(6)、FO膜组件(13); MF膜组件(6)通过管路与沉淀池(10)连接, 沉淀池(10)通过管路与吸附装置(12)连接; FO膜组件(13)通过管路与汲取液池(15)连接, 汲取液池(15)与RO膜处理装置(17)连接; 微生物燃料电池装置MFC(22)与厌氧产酸装置(3)相连; 以及利用耦合厌氧产酸、FO和MFC的三元组合厌氧反应器的污水处理方法。

一种耦合厌氧产酸、正渗透和微生物燃料电池的三元污水处理方法

技术领域

本发明涉及了一种耦合厌氧产酸、正渗透和微生物燃料电池的三元污水处理方法，属于污水处理技术领域。

背景技术

随着经济社会的发展进步和人口数量的增加，生活用水及工业用水量亦随之增长。据国家环保部统计，2015 年我国城市污水排放总量高达 716.2 亿吨，加之水体不断被污染，致使许多城市和地区都面临水资源危机。考虑到城市污水只含 1% 的污染物，且就近可得、水量稳定、易收集等特点，世界各国都将城市污水回用作为解决缺水问题的首选方案。目前，对于城市污水一般采用好氧生物处理，但该技术能耗较大。因此，必须寻找其他能耗较低的替代技术。

正渗透（forward osmosis，FO）膜分离技术由于其自身独特的优势，目前已经成为污水处理与回用方面的研究热点。FO 过程利用膜两侧的渗透压差作为驱动力，使水分子自发地通过半透膜，从水化学势高的原料液部分渗透到水化学势低的汲取液部分，由于不需要外加压力，故所需能耗低。此外，FO 还具有出水水质好，膜污染趋势小等优点。然而，在此过程中污水中所含的有机物仅仅是被 FO 膜截留，却未得到回收利用。

微生物燃料电池（Microbial Fuel Cell，MFC）借助产电微生物的作用可以将废水中的有机物转化成可以回收的电，在污水处理方面具有较大的潜力。然而，目前限制 MFC 在污水处理中应用的主要障碍就是出水水质较差，无法直接达标排放或回用。

发明内容

为了解决上述问题，本发明创造性的提出了一种新的 FO 与 MFC 的耦合工艺和厌氧反应器，主要利用 FO 膜对有机物的高效截留能力，实现污水水质的提升以及有机物的富集，同时借助厌氧产酸技术将污水中的有机物转变成小分子的有机酸，从而进一步提高 MFC 的产电性能，最终构建低能耗的，以同步实现污水回用与生物电回收为目的的新型三元城市污水处理工艺。

本发明的第一个目的是提供一种耦合厌氧产酸、FO 和 MFC 的厌氧反应器。

所述厌氧反应器主要包括厌氧产酸装置、汲取液池、反渗透（reverse osmosis，RO）膜处理装置、微生物燃料电池（MFC）装置、沉淀池、吸附装置；所述厌氧产酸装置中包括微滤（microfiltration，MF）膜组件、FO 膜组件；所述 MF 膜组件通过管路与沉淀池连接，沉

沉淀池通过管路与吸附装置连接；所述 FO 膜组件通过管路与汲取液池连接，汲取液池与 RO 膜处理装置连接；所述微生物燃料电池（MFC）装置与厌氧产酸装置相连。

在一种实施方式中，所述厌氧产酸装置中还含有挡板。

在一种实施方式中，所述厌氧产酸装置内的下部安装有曝气管。

在一种实施方式中，气泵一端与曝气管连接，另一端延伸至厌氧产酸装置内的上部。

在一种实施方式中，所述沉淀池为化学沉淀池，与 pH 控制器相连。

在一种实施方式中，所述 pH 控制器与第一 NaOH 溶液池相连。

在一种实施方式中，所述沉淀池的中上部通过管路和水泵与吸附装置相连。

在一种实施方式中，所述吸附装置为活性炭吸附柱。

在一种实施方式中，所述 FO 膜组件与汲取液池通过汲取液泵和管路构成循环。

在一种实施方式中，所述汲取液池与 RO 膜处理装置通过高压泵和管路构成循环。

在一种实施方式中，所述 FO 膜组件中的 FO 膜的材质为三醋酸纤维（CTA）膜、聚酰胺（TFC）膜、聚醚砜树脂（PES）中的任意一种。

在一种实施方式中，所述 FO 膜的膜面积为 0.025 m^2 。

在一种实施方式中，所述 RO 膜处理装置中的 RO 膜为醋酸纤维（CTA）膜、聚酰胺（TFC）复合膜中的任意一种。

在一种实施方式中，所述 MF 膜组件中的 MF 膜为聚偏氟乙烯（PVDF）、聚砜（PSF）、聚丙烯腈（PAN）、聚氯乙烯（PVC）、聚丙烯（PP）等的任意一种。

在一种实施方式中，所述 MF 膜的孔径为 $0.1\text{-}1 \text{ 微米}$ 。

在一种实施方式中，MF 膜的膜面积为 0.025 m^2 ，孔径为 $0.20 \text{ }\mu\text{m}$ 左右。

在一种实施方式中，所述 MF 膜组件为平板膜组件、中空纤维膜组件或管式膜组件中一种。

在一种实施方式中，所述 MFC 为单室空气阴极 MFC，阳极材料为碳毡，阴极材料为活性炭-PTFE 空气阴极。

在一种实施方式中，所述 MFC 为单室空气阴极 MFC，有效体积为 160 mL ，阳极材料为碳毡，阳极面积为 40 cm^2 ，阴极材料为活性炭-PTFE 空气阴极，阴极面积为 40 cm^2 。

在一种实施方式中，厌氧产酸装置与 MFC 通过循环泵和管路构成循环。

在一种实施方式中，厌氧产酸装置与第二 NaOH 溶液池，通过加碱泵和管路连接。

本发明的第二个目的是提供一种污水处理方法，所述方法是利用本发明的耦合厌氧产酸、FO 和 MFC 的厌氧反应器进行污水处理，出水可以直接排放或者回用，同时污水中的有机物

能够以生物电的形式回收。

在一种实施方式中，所述污水，是城市污水。

所述污水处理方法，包括以下步骤：

1) 以污水作为进水，通过进水泵进入厌氧产酸装置，同时通过加碱泵将 NaOH 溶液打入厌氧产酸区，在曝气作用下，使 NaOH 溶液迅速混合均匀；

2) 在厌氧产酸装置中含有 FO 膜组件，利用 FO 膜两侧汲取液与原料液之间的渗透压差，使水透过膜形成出水，然后膜出水进入后续 RO 系统进一步处理，处理后出水可直接回用；同时厌氧产酸装置中含有微滤 (MF) 膜组件控制反应器中盐度积累，膜出水进入沉淀池在碱性环境下以磷酸盐沉淀的形式去除总磷，然后通过吸附装置吸附剩余的氨氮，从而保证出水达到城市杂用水回用标准；

3) 厌氧产酸区的混合液通过循环泵连续进入 MFC，然后再回流至厌氧产酸区，在此过程中，被截留的有机污染物以生物电的形式回收。

本发明中，厌氧产酸装置、MFC 以及 FO 膜组成三元组合工艺。厌氧产酸装置设有两个出口用于混合液在厌氧产酸装置与 MFC 之间进行循环。FO 膜浸没在厌氧产酸装置内，借助汲取液实现水的提升，再通过 RO 膜的过滤获得高品质的再生水。通过自曝气系统，使厌氧产酸装置形成一定的水力循环，既提高传质又可以缓解膜污染。

在一种实施方式中，所述 NaOH 溶液是指 0.2 M NaOH 溶液，pH 为 12-14。

在一种实施方式中，MF 膜和 FO 膜浸没在厌氧产酸装置的液面下。

在一种实施方式中，所述汲取液是指 0.5 M NaCl 溶液。

在一种实施方式中，所述 FO 膜是指三醋酸纤维 (CTA) 膜、聚酰胺 (TFC) 膜、聚醚砜树脂 (PES) 中的任一种，膜面积为 0.025 m²。

在一种实施方式中，所述 MF 膜为聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚砜 (PSF)、聚丙烯腈 (PAN)、聚氯乙烯 (PVC)、聚丙烯 (PP) 等的任一种，膜面积为 0.025 m²，孔径为 0.20 μm 左右。

在一种实施方式中，所述步骤 (2) 的碱性环境是指通过 pH 控制器控制 pH 11.0 左右。

在一种实施方式中，所述 MF 膜组件处理后的 MF 出水中的氨氮采用含有活性炭的吸附装置吸附来去除，活性炭用量为 50 g/L，停留时间 12 h。

在一种实施方式中，所述 MFC 为单室空气阴极 MFC，阳极材料为碳毡，阴极材料为活性炭-PTFE 空气阴极。

在一种实施方式中，所述 MFC 为单室空气阴极 MFC，有效体积为 160 mL，阳极材料为碳毡，阳极面积为 40 cm²，阴极材料为活性炭-PTFE 空气阴极，阴极面积为 40 cm²。

本发明的优点在于：三元组合工艺将具有高效截留能力和低污染特性的 FO 膜与 MFC 进行全新的耦合，利用 FO 膜对有机物的高效截留能力，实现污水水质的提升以及有机酸的富集，不仅可以实现污水回用，而且积累的有机酸可以提高产电性能，实现污水资源化。

本发明相对现有工艺具有以下优点：

(1) 改变了传统的一体式 FO 与 MFC 组合方式，系统更容易放大。已有的 FO 与 MFC 耦合系统 (OsMFC) 是用 FO 膜替代传统 MFC 中的质子交换膜，利用 FO 膜水通量较大这一特点，促进 H^+ 从阳极传递至阴极，以提高产电性能。而本发明是将 FO 与 MFC 进行分段式耦合，改变 FO 膜作为质子交换膜的作用，转而利用其对有机物的高效截留能力，实现污水水质的提升以及有机酸的富集，这样，不仅可以实现污水回用，而且积累的有机酸可以提高产电性能。除此之外，加入 MF 膜可控制盐积累，延长 FO 膜运行时间，且 MF 膜出水经进一步处理后，满足《城市污水再生利用 城市杂用水水质》(GB/T 18920-2002)，可用于冲厕、绿化等。MF 膜的加入可有效减缓 FO 膜污染，相比于已有的 OsMFC，FO 膜运行时间明显增加。

(2) 利用 FO 膜对有机物的高效截留能力，能够实现出水水质的提升以及有机物的富集。

(3) 借助厌氧产酸技术，可以将富集的有机物转变成小分子的有机酸，更容易被 MFC 利用，从而提高产电性能。

(4) 通过 MFC 可以将富集的有机物以生物电的形式回收，实现污水资源化。

附图说明

图 1 为本发明的耦合厌氧产酸、FO 和 MFC 的三元组合厌氧反应器的结构示意图；图中，1 进水池，2 进水泵，3 厌氧产酸装置，4 气泵，5 曝气管，6 MF 膜组件，7 抽吸泵，8 第一 NaOH 溶液池，9 pH 控制器，10 沉淀池，11 水泵，12 吸附装置，13 FO 膜组件，14 汲取液泵，15 汲取液池，16 高压泵，17 RO 膜处理装置，18 挡板，19 加碱泵，20 第二 NaOH 溶液池，21 循环泵，22 MFC。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步详述：

实施例 1：三元组合厌氧反应器

图 1 为本发明的厌氧反应器的结构示意图。

本发明的耦合厌氧产酸、FO 和 MFC 的三元组合厌氧反应器主要包括厌氧产酸装置 3、汲取液池 14、反渗透 (reverse osmosis, RO) 膜处理装置 17、微生物燃料电池 (MFC) 装置 22、沉淀池 10、吸附装置 12；所述厌氧产酸装置中包括微滤 (microfiltration, MF) 膜组件 6、

FO 膜组件 13；所述 MF 膜组件 6 通过管路与沉淀池 10 连接，沉淀池 10 通过管路与吸附装置 12 连接；所述 FO 膜组件 13 通过管路与汲取液池 15 连接，汲取液池 15 与 RO 膜处理装置 17 连接；所述微生物燃料电池装置 22 与厌氧产酸装置 3 相连。

所述厌氧产酸装置 3 中还含有挡板 18。挡板的作用是提高错流速率，对膜面形成一定的冲刷作用，从而减缓膜污染。

所述厌氧产酸装置 3 内的下部安装有曝气管 5。曝气管 5 和厌氧产酸装置 3 的上部通过气泵 4 和管路联通；气泵 4 是将厌氧产酸装置 3 上部产生的生物气循环至曝气管 5 中，通过自曝气系统，使厌氧产酸区形成一定的水力循环，既提高传质又可以缓解膜污染。

可选地，沉淀池 10 为化学沉淀池，与 pH 控制器 9 相连。pH 控制器 9 与第一 NaOH 溶液池 8 相连。沉淀池的中上部通过管路和水泵 11 与吸附装置 12 相连。

可选地，吸附装置 12 为活性炭吸附柱。

可选地，所述 FO 膜组件 13 与汲取液池 15 通过汲取液泵 14 和管路构成循环。浓缩后的汲取液继续用于 FO 膜进行水的提取。通过以渗透压为驱动力，实现 FO 膜的截留。

可选地，所述汲取液池 15 与 RO 膜处理装置 17 通过高压泵 16 和管路构成循环，RO 膜一侧的浓盐通过高压泵 16 回流至汲取液池 15 中，以实现汲取液的再生循环利用。经 FO 膜和 RO 膜处理的水，可达到高品质出水要求。

可选地，所述 MF 膜的孔径为 0.1-1 微米。

可选地，所述 MFC 为单室空气阴极 MFC，阳极材料为碳毡，阴极材料为活性炭-PTFE 空气阴极。

厌氧产酸装置 3 与 MFC 22 通过循环泵 21 和管路构成循环。厌氧产酸装置 3 中的污泥混合液通过循环泵 21 连续进入 MFC 22，使富集的有机物转换为生物电，然后再回流至厌氧产酸装置 3 中。

可选地，第二 NaOH 溶液池 20 与厌氧产酸装置 3 通过加碱泵 19 和管路连接。第二 NaOH 溶液池 20 中的 NaOH 溶液通过加碱泵 19 并入 MFC 22 的出水管中，并随 MFC 出水进入厌氧产酸装置 3，以维持厌氧产酸装置 3 中的 pH。

实施例 2：三元组合厌氧反应器的工作原理

厌氧反应器组成及连接方式如图 1 所示。

进水泵 2 将污水从进水池 1 打入厌氧产酸区 3，同时第二 NaOH 溶液池 20 中的 NaOH 溶液通过加碱泵 19 进入厌氧产酸装置 3，并在曝气管 5 的作用下迅速混合均匀。其中，气泵 4 将厌氧产酸装置 3 上部产生的生物气循环至曝气管 5 中，通过自曝气系统，使厌氧产酸区形

成一定的水力循环，既提高传质又可以缓解膜污染。

混合液在 MFC 循环泵 21 的作用下进入 MFC 22，使富集的有机物转换为生物电，然后再回流至厌氧产酸装置 3。一部分混合液在抽吸泵 7 的作用下透过 MF 膜组件 6 形成出水，并进入沉淀池 10 去除磷酸盐，沉淀池 10 内 pH 由 pH 控制器 9 及第一 NaOH 溶液池 8 进行控制，然后沉淀池 10 中上清液在水泵 11 的作用下进入吸附装置 12，并最终获得满足《城市污水再生利用 城市杂用水水质》（GB/T 18920-2002）要求的再生水。另一部分混合液在 FO 膜两侧渗透压差的作用下透过 FO 膜组件 13 获得出水，然后出水进入后续 RO 膜处理装置 17 处理后，可直接回用，同时 RO 膜一侧的浓盐通过高压泵 16 回流至汲取液池 15 中，以实现汲取液的再生循环利用。

实施例 3

采用如图 1 所示结构的三元组合厌氧反应器。该厌氧反应器在室温下运行，控制反应器的厌氧产酸区域的 pH 为 8.5 ± 0.5 。进水为人工配制的模拟城镇污水，其水质指标为：TOC： $150 \pm 1.96 \text{ mg/L}$ ， $\text{NH}_3\text{-N}$ ： $22.7 \pm 1.27 \text{ mg/L}$ ，TN： $27.13 \pm 1.88 \text{ mg/L}$ ，TP： $2.29 \pm 0.18 \text{ mg/L}$ 。FO 膜组件 13 采用三醋酸纤维膜（CTA），膜面积为 0.025 m^2 ，MF 组件 6 采用平板膜组件，为聚偏氟乙烯（PVDF）材质，膜面积为 0.025 m^2 ，孔径为 $0.2 \mu\text{m}$ 左右。进水泵 2 将污水从进水池 1 打入厌氧产酸区 3 与加碱泵 19 打入的 NaOH 溶液混合，在曝气管 5 的作用下迅速混合均匀，混合液在 MFC 循环泵 21 的作用下进入 MFC 22，使富集的有机物转换为生物电，然后再回流至厌氧产酸区 3。一部分混合液在抽吸泵 7 的作用下透过 MF 膜组件 6 形成出水，并进入化学沉淀池 10 去除磷酸盐，然后经过活性炭吸附柱 12 获得满足《城市污水再生利用 城市杂用水水质》（GB/T 18920-2002）要求的再生水，另一部分混合液在渗透压差的作用下透过 FO 膜组件 13 获得出水，然后出水进入后续 RO 系统处理后，可直接回用。厌氧产酸区的曝气利用自身产生的气体进行循环并通过曝气管 5 供给，每天排一定体积的污泥，污泥停留时间为 80 d，混合液悬浮物浓度为 $3\sim 4 \text{ g/L}$ ，曝气量为 2 L/min 。该装置运行 80 d，FO 膜清洗采用物理反冲洗，MF 膜清洗使用 0.1%次氯酸钠浸泡 5 h。与一体式的 OsMFC 相比，本装置的 FO 膜具有更低的膜污染趋势，更高的通量以及更长的运行时间。FO 膜出水水质为：TOC： $1.07 \pm 1.55 \text{ mg/L}$ ， $\text{NH}_3\text{-N}$ ： $14.52 \pm 1.37 \text{ mg/L}$ ，TN： $16.30 \pm 1.87 \text{ mg/L}$ ，TP： $0.25 \pm 0.24 \text{ mg/L}$ ，经过 RO 之后，COD 和 TP 为 0，而 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 小于 5 mg/L ；MF 膜出水经过化学沉淀和活性炭吸附后的出水水质为：COD： 20 mg/L ，TP： 0.1 mg/l ， $\text{NH}_4\text{-N}$ ： 4.79 mg/L 。MFC 电压输出呈周期性变化规律，MFC 的电压始终稳定在 440 mV 左右，与一体式的 OsMFC 相比，具有更加稳定的产电效果。

实施例 4

采用如图 1 所示结构的三元组合厌氧反应器，该厌氧反应器在恒温室中运行，温度控制在 30 ± 0.5 °C，控制反应器 pH 为 9.5 ± 0.5 。进水为人工配制的模拟城镇污水，其水质指标为：TOC: 150 ± 1.96 mg/L， $\text{NH}_3\text{-N}$: 22.7 ± 1.27 mg/L，TN: 27.13 ± 1.88 mg/L，TP: 2.29 ± 0.18 mg/L。FO 膜组件 13 采用聚醚砜膜 (PES)，膜面积为 0.025 m^2 ，MF 组件 6 采用平板膜组件，为聚偏氟乙烯 (PVDF) 材质，膜面积为 0.025 m^2 ，孔径为 $0.2 \mu\text{m}$ 左右。采用三元组合厌氧反应器运行 23 d，膜组件未进行任何清洗。进水水质为：TOC: 145.9 ± 1.97 mg/L， $\text{NH}_3\text{-N}$: 27.11 ± 1.27 mg/L，TN: 31.5 ± 0.85 mg/L，TP: 2.57 ± 0.15 mg/L，FO 出水水质为 TOC: 4.94 ± 0.86 mg/L， $\text{NH}_3\text{-N}$: 24.08 ± 2.68 mg/L，TN: 25.41 ± 2.69 mg/L，TP: 0.5 ± 0.19 mg/L，经过 RO 处理后 COD 和 TP 为 0，而 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 小于 5 mg/L；MF 膜出水经过化学沉淀和活性炭吸附后的出水水质为：COD: 20 mg/L，TP: 0.1 mg/l， $\text{NH}_4\text{-N}$: 4.05 mg/L。MFC 能够实现持续且相对稳定的电压输出，电压基本稳定在 420 mV。

虽然本发明已以较佳实施例公开如上，但其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术的人，在不脱离本发明的精神和范围内，都可做各种的改动与修饰，因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

权 利 要 求 书

1、一种耦合厌氧产酸、FO 和 MFC 的厌氧反应器，其特征在于，所述厌氧反应器主要包括厌氧产酸装置、汲取液池、反渗透膜处理装置、微生物燃料电池装置、沉淀池、吸附装置；所述厌氧产酸装置中包括微滤膜组件、正渗透膜组件；所述微滤膜组件通过管路与沉淀池连接，沉淀池通过管路与吸附装置连接；所述正渗透膜组件通过管路与汲取液池连接，汲取液池与反渗透膜处理装置连接；所述微生物燃料电池装置与厌氧产酸装置相连。

2、根据权利要求 1 所述的厌氧反应器，其特征在于，所述厌氧产酸装置内的下部安装有曝气管；气泵一端与曝气管连接，另一端延伸至厌氧产酸装置内的上部。

3、根据权利要求 1 所述的厌氧反应器，其特征在于，所述正渗透膜组件与汲取液池，通过汲取液泵和管路构成循环。

4、根据权利要求 1 所述的厌氧反应器，其特征在于，所述汲取液池与反渗透膜处理装置通过高压泵和管路构成循环。

5、根据权利要求 1 所述的厌氧反应器，其特征在于，所述厌氧产酸装置与微生物燃料电池装置，通过循环泵和管路构成循环。

6、根据权利要求 1 所述的厌氧反应器，其特征在于，所述厌氧产酸装置中还含有挡板。

7、根据权利要求 1 所述的厌氧反应器，其特征在于，所述微生物燃料电池装置为单室空气阴极 MFC，阳极材料为碳毡，阴极材料为活性炭-PTFE 空气阴极。

8、一种厌氧污水处理方法，其特征在于，所述方法是利用权利要求 1~7 任一所述的耦合厌氧产酸、FO 和 MFC 的厌氧反应器。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述方法具体是：

1) 以污水作为进水，通过进水泵进入厌氧产酸装置，同时通过加碱泵将 NaOH 溶液打入厌氧产酸区，在曝气作用下，使 NaOH 溶液迅速混合均匀；

2) 在厌氧产酸装置中含有正渗透膜组件，利用正渗透膜两侧汲取液与原料液之间的渗透压差，使水透过膜形成出水，然后膜出水进入后续反渗透膜处理装置进一步处理；同时厌氧产酸装置中含有微滤膜组件控制反应器中盐度积累，膜出水进入沉淀池在碱性环境下以磷酸盐沉淀的形式去除总磷，然后通过吸附装置吸附剩余的氨氮；

3) 厌氧产酸区的混合液通过循环泵连续进入微生物燃料电池装置，然后再回流至厌氧产酸区，在此过程中，被截留的有机污染物以生物电的形式回收。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述正渗透膜是指三醋酸纤维膜、聚酰胺膜、聚醚砜树脂中的任意一种；所述微滤膜为聚偏氟乙烯、聚砜、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丙烯中的任意一种。

11、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述 NaOH 溶液是指 0.2 M NaOH 溶液，

pH 为 12-14。

12、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，微滤膜和正渗透膜浸没在厌氧产酸装置的液面下。

13、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述汲取液是指 0.5 M NaCl 溶液。

14、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述步骤（2）的碱性环境是指通过 pH 控制器控制 pH 11.0 左右。

15、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述微滤膜组件处理后的微滤膜出水中的氨氮采用含有活性炭的吸附装置吸附来去除，活性炭用量为 50 g/L，停留时间 12 h。

16、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述微生物燃料电池装置为单室空气阴极 MFC，阳极材料为碳毡，阴极材料为活性炭-PTFE 空气阴极。

17、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述微生物燃料电池装置为单室空气阴极 MFC，有效体积为 160 mL，阳极材料为碳毡，阳极面积为 40 cm²，阴极材料为活性炭-PTFE 空气阴极，阴极面积为 40 cm²。

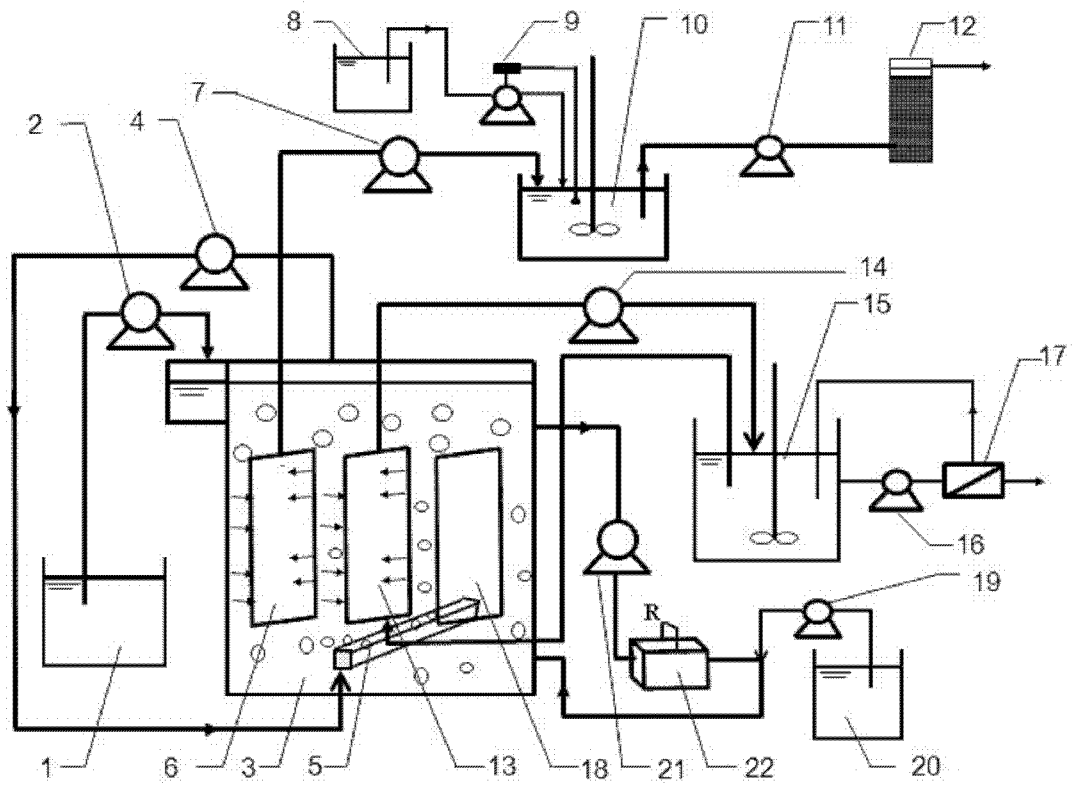


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/092012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 3/28 (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)

CNKI, CJFD, CNABS, CNTXT, VEN, EPODOC, WPI: forward osmosis, reverse osmosis, anoxic, anaerobic, forward, osmosis, FO, reverse, counter, RO, microbial, fuel, cell, MFC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103332835 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 02 October 2013 (02.10.2013) description, paragraphs [0006]-[0016], and figure 1	1-17
A	CN 105330106 A (HOHAI UNIVERSITY) 17 February 2016 (17.02.2016) the whole document	1-17
A	CN 103449602 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 18 December 2013 (18.12.2013) the whole document	1-17
A	CN 104681843 A (SUZHOU RESEARCH INSTITUTE, UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 03 June 2015 (03.06.2015) the whole document	1-17
A	US 2016137536 A1 (KOREA ENERGY RESEARCH INST) 19 May 2016 (19.05.2016) the whole document	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 13 April 2017	Date of mailing of the international search report 21 April 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Hua Telephone No. (86-10) 62084960

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/092012

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103332835 A	02 October 2013	None	
CN 105330106 A	17 February 2016	None	
CN 103449602 A	18 December 2013	None	
CN 104681843 A	03 June 2015	CN 104681843 B	15 February 2017
US 2016137536 A1	19 May 2016	CN 105555715 A	04 May 2016
		WO 2014196825 A1	11 December 2014
		EP 3006407 A4	08 February 2017
		EP 3006407 A1	13 April 2016
		KR 20140143594 A	14 December 2014
		KR 101576213 B1	10 December 2015
		KR 20150002439 A	07 January 2015
		KR 101582476 B1	06 January 2016

A. 主题的分类 C02F 3/28(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)) CNKI, CJFD, CNABS, CNTXT, VEN, EPODOC, WPI:厌氧, 正渗透, 反渗透, 微生物, 燃料, 电池; anoxic, anaerobic, forward, osmosis, FO, reverse, counter, RO, microbial, fuel, cell, MFC																				
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>A</td> <td>CN 103332835 A (哈尔滨工业大学) 2013年 10月 2日 (2013 - 10 - 02) 说明书第[0006]-[0016]段, 图1</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105330106 A (河海大学) 2016年 2月 17日 (2016 - 02 - 17) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103449602 A (江南大学) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104681843 A (中国科学技术大学苏州研究院) 2015年 6月 3日 (2015 - 06 - 03) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2016137536 A1 (KOREA ENERGY RESEARCH INST) 2016年 5月 19日 (2016 - 05 - 19) 全文</td> <td>1-17</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	A	CN 103332835 A (哈尔滨工业大学) 2013年 10月 2日 (2013 - 10 - 02) 说明书第[0006]-[0016]段, 图1	1-17	A	CN 105330106 A (河海大学) 2016年 2月 17日 (2016 - 02 - 17) 全文	1-17	A	CN 103449602 A (江南大学) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 全文	1-17	A	CN 104681843 A (中国科学技术大学苏州研究院) 2015年 6月 3日 (2015 - 06 - 03) 全文	1-17	A	US 2016137536 A1 (KOREA ENERGY RESEARCH INST) 2016年 5月 19日 (2016 - 05 - 19) 全文	1-17
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 103332835 A (哈尔滨工业大学) 2013年 10月 2日 (2013 - 10 - 02) 说明书第[0006]-[0016]段, 图1	1-17																		
A	CN 105330106 A (河海大学) 2016年 2月 17日 (2016 - 02 - 17) 全文	1-17																		
A	CN 103449602 A (江南大学) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 全文	1-17																		
A	CN 104681843 A (中国科学技术大学苏州研究院) 2015年 6月 3日 (2015 - 06 - 03) 全文	1-17																		
A	US 2016137536 A1 (KOREA ENERGY RESEARCH INST) 2016年 5月 19日 (2016 - 05 - 19) 全文	1-17																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="vertical-align: top;"> “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 </td> </tr> </table>			* 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																
* 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 2017年 4月 13日		国际检索报告邮寄日期 2017年 4月 21日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(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		受权官员 王华 电话号码 (86-10)62084960																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/092012

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	103332835	A	2013年 10月 2日	无	
CN	105330106	A	2016年 2月 17日	无	
CN	103449602	A	2013年 12月 18日	无	
CN	104681843	A	2015年 6月 3日	CN	104681843 B 2017年 2月 15日
US	2016137536	A1	2016年 5月 19日	CN	105555715 A 2016年 5月 4日
				WO	2014196825 A1 2014年 12月 11日
				EP	3006407 A4 2017年 2月 8日
				EP	3006407 A1 2016年 4月 13日
				KR	20140143594 A 2014年 12月 14日
				KR	101576213 B1 2015年 12月 10日
				KR	20150002439 A 2015年 1月 7日
				KR	101582476 B1 2016年 1月 6日