

(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
2019 年 8 月 8 日 (08.08.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/148503 A1

(51) 国际专利分类号:
C02F 3/10 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/075320

(22) 国际申请日: 2018 年 2 月 5 日 (05.02.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 大连理工大学 (**DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY**) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。

(72) 发明人: 全燮 (**QUAN, Xie**); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。 施燕平 (**SHI, Yanping**); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。 陈硕 (**CHEN, Shuo**); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。 张耀斌 (**ZHANG, Yaobin**); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。 刘涛 (**LIU, Tao**); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。

(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))。

(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。

(54) **Title:** ELECTRON DONOR-TYPE BIOLOGICAL CARRIER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种电子供体型生物载体及其制备方法

(57) **Abstract:** An electron donor-type biological carrier. The biological carrier comprises an organic polymeric base material and a modified functional material, the organic polymeric base material is polyethylene or polypropylene, the modified functional material is an electron donor, the standard electrode potential thereof is less than 100 mV, the fineness is 200 mesh or more, and the mass fraction of the modified functional material to the polymeric base material is 0.5-15: 100. Also disclosed is a preparation method for the electron donor-type biological carrier.

(57) 摘要: 一种电子供体型生物载体, 该生物载体包括有机高分子基料和改性功能料, 有机高分子基料是聚乙烯或聚丙烯, 改性功能料是电子供体, 其标准电极电位小于 100mV, 细度为 200 目以上, 改性功能料与高分子基料的质量份数为 0.5-15:100。还公开了电子供体型生物载体的制备方法。



WO 2019/148503 A1

一种电子供体型生物载体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生化处理生活、农业、工业废水的生物载体（也称“生物填料”）的制备方法。本发明方法制备的电子供体型生物载体不仅具有亲水亲电性的优点，尤其在低氧（包括厌氧，缺氧和同步硝化反硝化）悬浮载体生物膜法降解废水中有很好的效能表现。

背景技术

[0002] 目前，作为悬浮载体生物膜技术典型代表的好氧移动床生物膜反应器（MBBR）和集成固定膜活性污泥工艺（IFAS）由于高效脱氮受到广泛关注。但是，低氧悬浮载体生物膜技术存在某些限制因素而使其应用相对较少。如厌氧情况下，厌氧微生物增殖缓慢、传质效率低、载体挂膜困难且附着生物膜活性较差以及厌氧系统不够稳定等，其处理效果往往不够令人满意；缺氧情况下，反应器内的C/N的不协调易限制其反硝化速率；同步硝化反硝化（SND）情况下，操作条件控制困难等。此外，该类工艺的应用成功与否，载体的选择是关键因素之一。生物载体是微生物附着生长及进行新陈代谢的场所。生物载体的性能直接影响挂膜的难易程度、反应器中生物量的高低以及水处理效果的好坏。至今，生物载体种类繁多，分散式载体主要包括悬浮式载体。此类载体制备原料通常为有机高分子聚合物，如聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、维纶等，这类载体有许多缺陷，如表面呈负电性，亲水性差等，致使其与水相中的微生物（一般情况下，微生物表面呈负电，呈亲水性）之间相容性差，从而导致其挂膜时挂膜时间长，膜生物量少，易脱落等。因而，本发明针对应用于低氧悬浮载体生物膜法的生物载体进行了改善设计。

[0003] 生物反应器内污染物的降解实质是生物参与的氧化还原过程，亦是电子转移的过程。因而，在不破坏系统正常运行的情况下，为相应系统提供微生物可利用的电子供体，电子受体或氧化还原介体是有助于系统性能的提升。在低氧环境下，系统内的专性厌氧微生物和进行无氧呼吸的兼性厌氧微生物所处环境ORP一

般小于100 mV，故所选电子供体，其标准电极电位需小于100 mV为宜。电子供体分为有机电子供体和无机电子供体，易于被微生物利用的有机电子供体包括丙酮酸盐、丙酸盐、乙酸盐、葡萄糖、淀粉等，而无机电子供体包括零价铝、零价锡、零价锌、硫化物等。这类电子供体的加入，能够调节系统pH以利于微生物生长，并能增强及维持系统低氧环境，同时又促进了电子传递过程，另对细菌繁殖和酶的合成分泌也有促进作用，从而诱导生物膜中功能菌群富集。

[0004] 基于以上，通过将电子供体作为载体改性功能料，以共混改性方法制备出电子供体型生物载体，其在低氧悬浮载体生物膜法降解废水效果中极可能表现出优越的性能，从而获得更好的废水处理效果。

发明概述

技术问题

[0005] 本发明的目的在于克服传统生物载体制备方法的缺点基础上，提供一种电子供体型生物载体，制备的生物载体能够提供电子以促进低氧悬浮载体生物膜法降解废水的性能提升，同时有助于快速完成挂膜阶段。本发明适用于固定式、悬挂式和分散式填料中任何一种载体的制造。

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 本发明的技术方案如下：

[0007] 一种电子供体型生物载体，包括有机高分子基料和改性功能料；其中，有机高分子基料是聚乙烯或聚丙烯，改性功能料是电子供体，其标准电极电位需小于100 mV（在低氧环境下，系统内的专性厌氧微生物和进行无氧呼吸的兼性厌氧微生物所处环境ORP一般小于100 mV），如葡萄糖、乙酸盐（有机化合物类）、硫化物（无机化合物类）、零价锌、零价铝（无机金属类）等，其能够调节系统pH以利于微生物生长，并增强及维持微生物反应器处于低氧环境，其能够促进系统内的各种氧化还原反应即促进电子传递过程，其能够活化并诱导富集膜生物功能菌群，其细度为200目以上；改性功能料与高分子基料的质量份数为0.5

-15:100。

[0008] 所述的电子供体型生物载体包括辅料，辅料为聚季铵盐-10和滑石粉；其中，聚季铵盐-10能够增强载体的亲电亲水性，细度为100目以上，滑石粉能够增强高分子基料的拉伸韧性，方便成型，细度为200目以上；辅料聚季铵盐-10，滑石粉与高分子基料的质量份数为0.5-6:0.5-4:100。

[0009] 一种电子供体型生物载体的制备方法，步骤如下：

[0010] 步骤1：有机高分子基料、改性功能料、辅料以设计份数范围进行配比；

[0011] 步骤2：将步骤1中的混合料在搅拌混匀机内充分混匀；

[0012] 步骤3：将步骤2中的混匀料置于造粒机中加工成条状物料，再通过切割机切割成颗粒状物料；

[0013] 步骤4：将步骤3中的颗粒物料置于螺杆挤出机中，螺杆挤出机各段的加工温度为120-250℃；并根据螺杆挤出机所选模具头的不同，制成不同形状的圆柱形管材，将加工成型的管材，根据所需尺寸切割定型。

发明的有益效果

有益效果

[0014] 本发明的有益效果：

[0015] 1.本发明所述的电子供体型生物载体在制备过程中由于电子供体的加入，使得生物载体能够调节系统pH以利于微生物生长，并能够有效地增强及维持系统低氧环境，又可以促进微生物细胞内的氧化还原反应，提升微生物的活性，且有利于膜生物功能菌群的富集。

[0016] 2.所述的电子供体型生物载体在制备过程中由于混入的辅料聚季铵盐-10带有正电性，使得生物载体表面带有一定的正电荷。由于静电吸附作用，带负电的微生物将朝生物载体表面做有规律的趋向移动，从而加速了生物膜在生物载体表面的附着速率。同时，聚季铵盐-10具有一定的亲水性，使得生物载体表面亲水性增强，易与亲水性的微生物膜表面形成同源性亲和力，降低了微生物附着生长难度。所述的电子供体型生物载体在制备过程中由于混入滑石粉，滑石粉能够增强高分子基料的拉伸韧性，故制备时方便成型。

发明实施例

本发明的实施方式

[0017] 以下结合技术方案进行叙述本发明的具体实施方式。

[0018] 实施例1

[0019] 以200 g HDPE粉料为基料，依次添加辅料4 g聚季铵盐-10、2 g零价锌、2 g滑石粉，在密封容器中充分混匀成原料1。将原料1通过造粒机生产粒状样品，其中造粒机机筒一区160 °C、机筒二区170 °C、机筒三区180 °C、机头区160 °C，从模具头挤出的条状产品再经风冷冷却、切粒变成粒状样品（称为原料2）。将原料2通过注塑机生产载体，其中注塑机机筒一区135 °C、机筒二区160 °C、机筒三区180 °C、机头区155 °C，从模具头挤出的条状成品再经真空度为0.03 MPa的真空定型套定型定径、冷却水冷却、切割变成圆柱体的成品即电子供体型生物载体。

[0020] 实施例2

[0021] 以200 g HDPE粉料为基料，依次添加辅料4 g聚季铵盐-10、4 g零价锌、2 g滑石粉，在密封容器中充分混匀成原料1。将原料1通过造粒机生产粒状样品，其中造粒机机筒一区160 °C、机筒二区170 °C、机筒三区180 °C、机头区160 °C，从模具头挤出的条状产品再经风冷冷却、切粒变成粒状样品（称为原料2）。将原料2通过注塑机生产载体，其中注塑机机筒一区135 °C、机筒二区160 °C、机筒三区180 °C、机头区155 °C，从模具头挤出的条状成品再经真空度为0.03 MPa的真空定型套定型定径、冷却水冷却、切割变成圆柱体的成品即电子供体型生物载体。

[0022] 实施例3

[0023] 以200 g HDPE粉料为基料，依次添加辅料4 g聚季铵盐-10、4 g硫化钠、2 g滑石粉，在密封容器中充分混匀成原料1。将原料1通过造粒机生产粒状样品，其中造粒机机筒一区160 °C、机筒二区170 °C、机筒三区180 °C、机头区160 °C，从模具头挤出的条状产品再经风冷冷却、切粒变成粒状样品（称为原料2）。将原料2通过注塑机生产载体，其中注塑机机筒一区135 °C、机筒二区160 °C、机筒三区180 °C、机头区155 °C，从模具头挤出的条状成品再经真空度为0.03 MPa的真空定型套定型定径、冷

却水冷却、切割变成圆柱体的成品即电子供体型生物载体。

[0024] 实施例4

[0025] 以200 g HDPE粉料为基料，依次添加辅料4 g聚季铵盐-10、4 g丙酮酸盐、2 g滑石粉，在密封容器中充分混匀成原料1。将原料1通过造粒机生产粒状样品，其中造粒机机筒一区160 °C、机筒二区170 °C、机筒三区180 °C、机头区160 °C，从模具头挤出的条状产品再经风冷冷却、切粒变成粒状样品（称为原料2）。将原料2通过注塑机生产载体，其中注塑机机筒一区135 °C、机筒二区160 °C、机筒三区180 °C、机头区155 °C，从模具头挤出的条状成品再经真空度为0.03 MPa的真空定型套定型定径、冷却水冷却、切割变成圆柱体的成品即电子供体型生物载体。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种电子供体型生物载体，其特征在于，所述的电子供体型生物载体包括有机高分子基料和改性功能料；其中，有机高分子基料是聚乙烯或聚丙烯，改性功能料是电子供体，其标准电极电位需小于100 mV，其细度为200目以上；改性功能料与高分子基料的质量份数为0.5-15:100。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种电子供体型生物载体，其特征在于，所述的电子供体型生物载体还包括辅料，辅料为聚季铵盐-10和滑石粉；其中，聚季铵盐-10用于增强载体的亲电亲水性，细度为100目以上，滑石粉用于增强高分子基料的拉伸韧性，方便成型，细度为200目以上；辅料聚季铵盐-10、滑石粉与高分子基料的质量份数为0.5-6:0.5-4:100。
- [权利要求 3] 权利要求1所述的一种电子供体型生物载体的制备方法，其特征步骤如下：
步骤1：有机高分子基料和改性功能料以设计份数范围进行配比；
步骤2：将步骤1中的混合料在搅拌混匀机内充分混匀；
步骤3：将步骤2中的混匀料置于造粒机中加工成条状物料，再通过切割机切割成颗粒状物料；
步骤4：将步骤3中的颗粒物料置于螺杆挤出机中，螺杆挤出机各段的加工温度为120-250℃；并根据螺杆挤出机所选模具头的不同，制成不同形状的圆柱形管材，将加工成型的管材，根据所需尺寸切割定型。
- [权利要求 4] 权利要求2所述的一种电子供体型生物载体的制备方法，其特征步骤如下：
步骤1：有机高分子基料、改性功能料、辅料以设计份数范围进行配比；
步骤2：将步骤1中的混合料在搅拌混匀机内充分混匀；
步骤3：将步骤2中的混匀料置于造粒机中加工成条状物料，再通过切

割机切割成颗粒状物料；

步骤4：将步骤3中的颗粒物料置于螺杆挤出机中，螺杆挤出机各段的加工温度为120-250 °C；并根据螺杆挤出机所选模具头的不同，制成不同形状的圆柱形管材，将加工成型的管材，根据所需尺寸切割定型。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/075320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 3/10(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)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; VEN; CNTXT; CNABS; Elsevier Science: 载体, 高分子, 电子供体, 电位, carrier, polymer, macromolecule, donor, potential

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CN 108178338 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 19 June 2018 (2018-06-19) claims 1-4	1-4
X	CN 103420490 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 04 December 2013 (2013-12-04) claims 1-10, and description, paragraph [0031]	1-4
X	CN 103708619 A (VISBE MEMBRANE TECHNOLOGY COMPANY) 09 April 2014 (2014-04-09) claims 1-10	1-4
X	CN 101284694 A (YU, CHUNRONG) 15 October 2008 (2008-10-15) claims 1-7	1-4
X	CN 103408129 A (FISHERY MACHINERY AND INSTRUMENT RESEARCH INSTITUTE, CHINESE ACADEMY OF FISHERY SCIENCES) 27 November 2013 (2013-11-27) claims 1-4	1-4
X	CN 1522972 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 25 August 2004 (2004-08-25) claims 1-2	1-4



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

16 October 2018

Date of mailing of the international search report

19 October 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/075320

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 20170033057 A (UNIVERSITY SEOUL NAT R & DB FOUND) 24 March 2017 (2017-03-24) entire document	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/075320

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108178338	A	19 June 2018	None			
CN	103420490	A	04 December 2013	CN	103420490	B	28 October 2015
CN	103708619	A	09 April 2014	CN	103708619	B	30 March 2016
CN	101284694	A	15 October 2008	CN	101284694	B	21 April 2010
CN	103408129	A	27 November 2013	CN	103408129	B	23 December 2015
CN	1522972	A	25 August 2004	CN	1285517	C	22 November 2006
KR	20170033057	A	24 March 2017	WO	2017047882	A1	23 March 2017
				US	2016030890	A1	04 February 2016
				US	2018028982	A1	01 February 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/075320

A. 主题的分类

C02F 3/10(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))

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; VEN; CNTXT; CNABS; Elsevier Science:载体, 高分子, 电子供体, 电位, carrier, polymer, macromolecule, donor, potential

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
E	CN 108178338 A (大连理工大学) 2018年 6月 19日 (2018 - 06 - 19) 权利要求1-4	1-4
X	CN 103420490 A (大连理工大学) 2013年 12月 4日 (2013 - 12 - 04) 权利要求1-10, 说明书【0031】段	1-4
X	CN 103708619 A (厦门市威士邦膜科技有限公司) 2014年 4月 9日 (2014 - 04 - 09) 权利要求1-10	1-4
X	CN 101284694 A (于春荣) 2008年 10月 15日 (2008 - 10 - 15) 权利要求1-7	1-4
X	CN 103408129 A (中国水产科学研究院渔业机械仪器研究所) 2013年 11月 27日 (2013 - 11 - 27) 权利要求1-4	1-4
X	CN 1522972 A (华南理工大学) 2004年 8月 25日 (2004 - 08 - 25) 权利要求1-2	1-4
A	KR 20170033057 A (UNIVERSITY SEOUL NAT R & DB FOUND) 2017年 3月 24日 (2017 - 03 - 24) 全文	1-4

☐ 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

2018年 10月 16日

国际检索报告邮寄日期

2018年 10月 19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

孙振军

电话号码 86-(010)-62084781

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/075320

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	108178338	A	2018年 6月 19日	无			
CN	103420490	A	2013年 12月 4日	CN	103420490	B	2015年 10月 28日
CN	103708619	A	2014年 4月 9日	CN	103708619	B	2016年 3月 30日
CN	101284694	A	2008年 10月 15日	CN	101284694	B	2010年 4月 21日
CN	103408129	A	2013年 11月 27日	CN	103408129	B	2015年 12月 23日
CN	1522972	A	2004年 8月 25日	CN	1285517	C	2006年 11月 22日
KR	20170033057	A	2017年 3月 24日	WO	2017047882	A1	2017年 3月 23日
				US	2016030890	A1	2016年 2月 4日
				US	2018028982	A1	2018年 2月 1日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)