

(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
2017 年 10 月 19 日 (19.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/177656 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 3/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/103243
- (22) 国际申请日: 2016 年 10 月 25 日 (25.10.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610227682.9 2016 年 4 月 13 日 (13.04.2016) CN
- (71) 申请人: 大连理工大学 (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (CN)。
- (72) 发明人: 全燮 (QUAN, Xie); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (CN)。毛彦俊 (MAO, Yanjun); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (CN)。权伍哲 (QUAN, Wuzhe); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (CN)。陈硕 (CHEN, Suo); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (CN)。于洪涛 (YU, Hongtao); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (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, JP, KE, KG, 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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: NON-DISSOLVED REDOX MEDIATOR TYPE BIOLOGICAL CARRIER AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 发明名称: 一种非溶性氧化还原介体型生物载体及其制备方法

(57) Abstract: A non-dissolved redox mediator type biological carrier, comprising a non-dissolved redox mediator functional material and a basic raw material. The non-dissolved redox mediator functional material is one or a combination of graphene oxide and carbonylated and modified graphene oxide. The basic raw material is extrusion-grade polyethylene particles or extrusion-grade polypropylene particles. Also disclosed is a method for preparing a non-dissolved redox mediator type biological carrier.

(57) 摘要: 一种非溶性氧化还原介体型生物载体, 包括非溶性氧化还原介体功能材料和基础原料; 非溶性氧化还原介体功能材料为氧化石墨烯、羰基化改性氧化石墨烯中的一种或组合; 所述的基础原料为挤出级聚乙烯颗粒或挤出级聚丙烯颗粒。还公开了非溶性氧化还原介体型生物载体的制备方法。



WO 2017/177656 A1

一种非溶性氧化还原介体型生物载体及其制备方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及一种非溶性氧化还原介体型生物载体及其制备方法，应用于环境污染物的生物处理，尤其适用于污水的生物处理中，属于污染物的生物处理及功能性材料领域。

[3] 背景技术

[4] 难降解有机污染物是指几乎不能被微生物降解，或降解所需时间非常长，它们容易在水体、土壤等自然介质中积累，进而对环境造成危害的那些有机化合物，如卤代化合物、单环芳香化合物、酚类、邻苯二甲酸酯、多环芳香烃、氮代化合物、多氯联苯、有机氯杀虫剂、有机磷杀虫剂、氨基甲酸酯杀虫剂和除草剂等，它们对环境的危害已受到世界各国的普遍重视。控制难降解有机污染物，是水污染防治领域中面临的重要课题。最近相关研究表明人工氧化还原介体的加入可加速难降解有机污染物的生物降解速度，缩短降解时间。因此，氧化还原介体具有潜在的应用价值而越来越受到国内外的广泛关注。

[5] 所谓氧化还原介体是通过自身的氧化还原能力来传递电子，主要参与到微生物的胞外电子传递过程，以加速电子传递速率，污染物的降解速率得到显著提高。目前，通常用到的氧化还原介体主要是一些醌、吩嗪、酞菁等。这类物质都具有 π - π 共轭体系，并且具有得失电子能力的活性位点，如羰基（ $C=O$ ）。然而这些物质都具有可溶性，而且在生物水处理过程中，需要定期的投加，这样就存在处理成本高，对环境造成二次污染等问题。石墨烯类物质，既具有 π - π 共轭体系，又具有非溶性，而且其边缘的部分基团可以提供得失电子能力的活性位点，类如羰基。然而这些活性位点的相对含量低制约了其作为氧化还原介体在生污水处理中的应用。因此，需要对石墨烯类物质表面官能团进行羰基化改性，以提供大量的得失电子能力的活性位点，进而改善其作为氧化还原介体的性能。然而直接将其作为氧化还原介体，又会存在流失的问题，因而同样会存在增加投加成本和对环境造成二次污染等问题。基于此，本发明的目的是将

非溶性氧化还原介体负载于生物载体的基础原料中，开发出一种新型非溶性氧化还原介体型生物载体。

[6] 发明内容

[7] 针对生物水处理技术中，由于受到电子传递速率的限制，对水体中难降解有机物的处理速率慢的问题，本发明旨在提供一种新型非溶性的氧化还原介体型生物载体及其制备方法。

[8] 本发明的技术方案：

[9] 一种非溶性氧化还原介体型生物载体，其包括非溶性氧化还原介体功能材料和基础原料；非溶性氧化还原介体功能材料为氧化石墨烯和 / 或羰基化改性氧化石墨烯；所述的基础原料为挤出级聚乙烯颗粒或挤出级聚丙烯颗粒。

[10] 所述的非溶性氧化还原介体功能材料与基础原料的质量百分比不超过 40%。

[11] 一种非溶性氧化还原介体型生物载体的制备方法，步骤如下：

[12] (1) 氧化石墨烯的羰基化改性方法

[13] 1) 用氨水调节氧化石墨烯分散液的 pH 至 8-12，60-100℃ 条件下水热反应 3-9 小时，冷却，在不大于 60℃ 条件下烘干，所得固体记为 N-GO；

[14] 2) 将步骤 1) 所得 N-GO 加入水中，超声使其充分分散；在酸性及冰水浴条件下加入氧化剂，充分搅拌，时间不少于 3h；烘干即得羰基化改性氧化石墨烯，记为 Q-GO；其中，N-GO、水、酸与氧化剂的质量比为 1：50-150：20-60：3-8；

[15] (2) 非溶性氧化还原介体型生物载体的制备方法

[16] 1) 将非溶性氧化还原介体功能材料在溶剂中超声使其充分分散，再添加基础原料，浸泡 1-4 小时，每半小时搅拌一次，使其与基础原料充分接触；60-80℃ 下烘干所得固体混合物待用；所述的非溶性氧化还原介体功能材料为氧化石墨烯和 / 或羰基化改性氧化石墨烯；

[17] 2) 利用螺杆挤出机对上述固体混合物进行熔融挤出，螺杆挤出机各段的加工温度为 120℃ ~ 190℃，保证基础原料在熔融状态下与非溶性氧化还原介体功能材料充分混合以及定型。

[18] 所述的酸为 H₂SO₄ 或 HNO₃；上述的氧化剂为重铬酸盐。

- [19] 所述的溶剂为水、乙醇或二甲基甲酰胺。
- [20] 本发明的有益效果：本发明所提出的制备方法，工艺简单，方法灵活可控，适应性强，可规模化生产，具有高效的对难降解有机污染物的去除效率。
- [21] 具体实施方式
- [22] 以下结合技术方案详细叙述本发明的具体实施方式。
- [23] 实施例 1
- [24] 羰基化改性氧化石墨烯功能性材料的制备：氧化石墨烯分散液，用氨水调其 pH 为 10，90 °C 水热 6 小时；冷却；60 °C 烘干，所得固体记为 N-GO；将 0.2g N-GO 加入 20mL 水中，超声使其充分分散，在冰水浴条件下，加入 5ml H₂SO₄，及 1.2g 重铬酸钾，充分搅拌，反应 3 小时，60 °C 烘干。所得羰基化改性氧化石墨烯（Q-GO）。
- [25] 利用 X 射线衍射对氧化石墨烯在改性前后的基团及相对含量变化做了分析。结果表明：氧化石墨烯表面主要含有羰基（C=O），羟基（-OH），羧基（-COOH）及醚（-O-）等。对 C=O、C-O 及 C-OH 的峰面积积分得到的相对百分含量。分析结果为：C=O 的相对含量由改性前的 8% 升高到 50%，C-O 及 C-OH 由改性前的 63% 和 30%，分别降低到 30% 和 20%。说明羟基化改性后的氧化石墨烯 C=O 含量增加显著。
- [26] 实施例 2
- [27] 非溶性氧化还原介体生物载体的制备及对甲基橙染料废水的处理效果对比实验。将羰基化改性氧化石墨烯功能料在水中超声使其充分分散，聚乙烯颗粒基础原料加入到分散液中，非溶性氧化还原介体功能材料与基础原料的质量比为 1:100；浸泡 2h，每半小时搅拌一次，使水中的功能料能够充分与高密度聚乙烯颗粒接触；80 °C 烘干，待用。利用螺杆挤出机对物料进行熔融挤出，所使用的反应挤出机螺筒温度为：机筒一区 135 °C，机筒二区 145 °C，机筒三区 155 °C，机头区 130 °C。熔融混合挤出的物料经过模具头成条、冷却、牵引、切粒得到柱状载体。
- [28] 分别采用活性污泥法（不投加载体），和投加不同类型载体（分别为聚乙烯载体，未改性氧化石墨烯载体，及羰基化改性氧化石墨烯载体）的移动床反应器

，以甲基橙（MO）偶氮染料废水为目标物，载体投加比为 30%，水力停留时间为 8 小时的条件下，对比考察了其脱色及 COD 的去除效果。在无微生物存在下，进行了不同载体对水体中甲基橙的吸附实验，结果表明：聚乙烯载体，未改性氧化石墨烯载体，及羰基化改性氧化石墨烯载体对甲基橙的吸附作用不明显，去除率均不到 1%。甲基橙的生物降解实验对比结果表明：当进水甲基橙浓度为 786-808 mg/L，稳定运行阶段，不同反应器的出水甲基橙浓度为 324-337mg/L（活性污泥），226-237 mg/L（聚乙烯载体），127-133 mg/L（未改性氧化石墨烯载体），10-12 mg/L（羰基化改性的氧化石墨烯生物载体）。平均去除率分别为 59%（活性污泥），71%（聚乙烯载体），84%（未改性氧化石墨烯载体），98%（羰基化改性的氧化石墨烯生物载体）。脱色能力羰基化改性的氧化石墨烯生物载体>未改性氧化石墨烯载体>聚乙烯载体>活性污泥。当进水 COD 浓度为 1167-1239mg/L，其 COD 的平均去除率分别为 63%（活性污泥），68%（聚乙烯载体），70%（未改性氧化石墨烯载体），85%（羰基化改性的氧化石墨烯生物载体）。说明，装有羰基化改性的氧化石墨烯生物载体的反应器具有更强的 COD 去除能力。因此，羰基化改性的氧化石墨烯生物载体能够显著加速微生物在其表面的胞外电子传递过程。

权利要求

1.一种非溶性氧化还原介体型生物载体，其特征在于，非溶性氧化还原介体型生物载体包括非溶性氧化还原介体功能材料和基础原料；非溶性氧化还原介体功能材料为氧化石墨烯、羰基化改性氧化石墨烯中的一种或组合；所述的基础原料为挤出级聚乙烯颗粒或挤出级聚丙烯颗粒。

2.根据权利要求1所述的非溶性氧化还原介体型生物载体，其特征在于，所述的非溶性氧化还原介体功能材料和基础原料的质量百分比不超过40%。

3.权利要求1或2所述的非溶性氧化还原介体型生物载体的制备方法，其特征在于，步骤如下：

(1)氧化石墨烯的羰基化改性方法

1)用氨水调节氧化石墨烯分散液的pH至8-12，60-100℃条件下水热反应3-9小时，冷却，在不大于60℃条件下烘干，所得固体记为N-GO；

2)将步骤1)所得N-GO加入水中，超声使其充分分散；在酸性及冰水浴条件下加入氧化剂，充分搅拌，时间不少于3h；烘干即得羰基化改性氧化石墨烯，记为Q-GO；其中，N-GO、水、酸与氧化剂的质量比为1：50-150：20-60：3-8；

(2)非溶性氧化还原介体型生物载体的制备方法

1)将非溶性氧化还原介体功能材料在溶剂中超声使其充分分散，再添加基础原料，浸泡1-4小时，每半小时搅拌一次，使其与基础原料充分接触；60-80℃下烘干所得固体混合物待用；所述的非溶性氧化还原介体功能材料为氧化石墨烯和/或羰基化改性氧化石墨烯；

2)利用螺杆挤出机对上述固体混合物进行熔融挤出，螺杆挤出机各段的加工温度为120℃~190℃，保证基础原料在熔融状态下与非溶性氧化还原介体功能材料充分混合以及定型。

4.根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述的酸为H₂SO₄或HNO₃；

所述的氧化剂为重铬酸盐。

5.根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述的溶剂为水、乙醇或二甲基甲酰胺。

6.根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，所述的溶剂为水、乙醇或二甲基甲酰胺。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/103243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 3/00 (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; B01J

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)

CNPAT; CNKI; CNTXT; WPI; EPODOC; VEN; Elsevier: biological carrier, graphene oxide, biolo+, microb+, microorganism, bioorgan+, carrier?, supporter?, media?, immobiliz+, graphene, graphitic, graphite, oxide, carbonyl, carboxide, modif+, polyethylene, polythene, polypropylene, base, matrix

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105776503 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 20 July 2016 (20.07.2016), claims 1-6	1-6
PX	CN 105668767 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.), 15 June 2016 (15.06.2016), claims 1-6	1-6
X	CN 104195129 A (CENTRAL CHINA NORMAL UNIVERSITY), 10 December 2014 (10.12.2014), description, paragraphs [0020]-[0049]	1-2
A	CN 104826505 A (CHANGZHOU UNIVERSITY), 12 August 2015 (12.08.2015), the whole document	1-6
A	CN 103657611 A (ZHAO, Bing), 26 March 2014 (26.03.2014), the whole document	1-6
A	KR 20160026287 A (UNIV KONKIK IND COOP CORP.), 09 March 2016 (09.03.2016), the whole document	1-6

☐ 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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 17 January 2017 (17.01.2017)	Date of mailing of the international search report 07 February 2017 (07.02.2017)
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 HU, Junchao Telephone No.: (86-10) 62084990

International application No.
PCT/CN2016/103243

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/103243

A. 主题的分类

C02F 3/00 (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; B01J

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))

CNPAT; CNKI; CNTXT; WPI; EPODOC; VEN; Elsevier: 生物载体, 氧化石墨烯, 羰基, 改性, 聚乙烯, 聚丙烯, 基体, biolo+, microb+, microorganism, bioorgan+, carrier?, supporter?, media?, immobiliz+, graphene, graphitic, graphite, oxide, carbonyl, carboxide, modif+, polyethylene, polythene, polypropylene, base, matrix

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
PX	CN 105776503 A (大连理工大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-6	1-6
PX	CN 105668767 A (大连理工大学 等) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 权利要求1-6	1-6
X	CN 104195129 A (华中师范大学) 2014年 12月 10日 (2014 - 12 - 10) 说明书第[0020]-[0049]段	1-2
A	CN 104826505 A (常州大学) 2015年 8月 12日 (2015 - 08 - 12) 全文	1-6
A	CN 103657611 A (赵兵) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 全文	1-6
A	KR 20160026287 A (UNIV KONKUK IND COOP CORP) 2016年 3月 9日 (2016 - 03 - 09) 全文	1-6

☐ 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

2017年 1月 17日

国际检索报告邮寄日期

2017年 2月 7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

胡俊超

电话号码 (86-10) 62084990

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/103243

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	105776503	A	2016年 7月 20日	无	
CN	105668767	A	2016年 6月 15日	无	
CN	104195129	A	2014年 12月 10日	无	
CN	104826505	A	2015年 8月 12日	无	
CN	103657611	A	2014年 3月 26日	无	
KR	20160026287	A	2016年 3月 9日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)