

(10) 国际公布号
WO 2016/127942 A1

[见续页]

(54) 发明名称: 一种去除二沉池废水中 PPCPs 类微污染物的方法

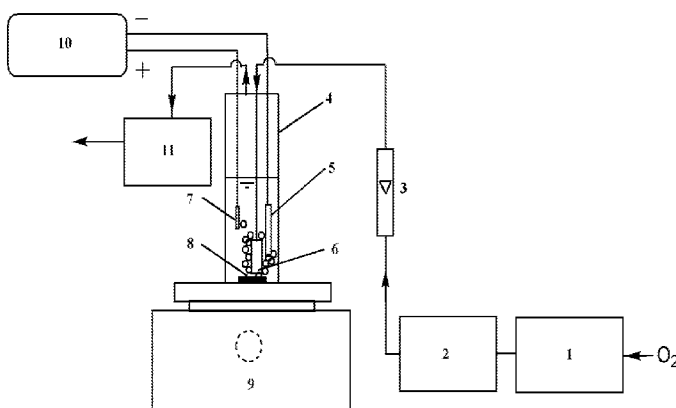


图 1

[见续页]

WO 2016/127942 A1



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)。

— 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))

— 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))。

根据细则 4.17 的声明:

— 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))

一种二沉池废水中去除 PPCPs 类微污染物的方法。其中二沉池废水为经污水处理厂二沉池处理后的城市污水, 该方法包括以下操作: 采用底部微孔曝气方式, 将 O_3 体积百分比为 5~10% 的 O_2 和 O_3 混合气通入底部设有阴极(5)、阳极(7)的臭氧接触器(4), 电极两端连通有直流电源(10); 通入混合气的同时, 将含有 PPCPs 的待处理水体注入所述臭氧接触器(4), 水力停留时间为 10s~40min, 即时输出水体即可。还公开了一种该方法在制备饮用水中的应用。与传统方法相比, 该方法不需要外加化学药剂, 因而不会产生絮状沉淀及二次污染, 而且由于外加电场电压、电流密度低, 不存在安全隐患, 易于实际应用, 可以高效去除水体中的 PPCPs。

发明名称：一种去除二沉池废水中 PPCPs 类微污染物的方法

技术领域

本发明涉及水处理领域，特别涉及一种去二沉池除废水中PPCPs类微污染物的方法。

背景技术

药品和个人护理用品(Pharmaceutical and personal care products , PPCPs)是近些年新兴的微量有机污染物，具体是指用于医药兽药、农业生产、个人护理等用途的一大类化学药品的总称，其中包括：抗生素、镇定剂、抗癫痫类药物，天然的或人工合成的激素，X 射线造影剂，香料，杀虫剂，护肤品、防晒霜以及各种化妆品。在环境中广泛存在，在地表水、地下水、污泥、城市污水厂排水，甚至饮用水中均能被检测到。PPCPs 类物质质量浓度通常很低，结构复杂，难降解，其对生物及人类存在的环境健康风险还有待探究。

近十余年针对水体中药品及个人护理品(PPCPs)的报道和研究越来越广泛，污水中PPCPs的去除已成为国内外研究的热点。PPCPs在水中含量很低，仅为ng/L~μg/L 水平，但即便是如此微量的PPCPs也会对水生动植物及人类造成严重伤害。研究表明，水中微量的雌激素类物质会造成鱼类性别错乱，氟西汀、双氯芬酸等物质能够在鱼类肌肉、肝脏、大脑等处富集，造成生物累积效应。

特别，对于如此低浓度有毒有害的微污染物，在水体中对水生生物的生存环境造成了巨大的威胁。而这些有机物由于具有低浓度、高危害且高稳定性等特征，不能被传统的常规工艺有效去除，如难于生物降解，一般城市污水处理厂传统的物化及生物处理方法都很难将其高效的去除。因此，对于PPCPs这类微量有机污染物去除方法的研究

究将成为水污染控制领域的热点之一。在不断加重的威胁下，研究新型的可以有效去除水中微量难降解有机物的工艺从而有效地提高饮用水水质，对我国的可持续性发展就具有极其重要的战略意义。

发明内容

本发明为了解决上述问题，提供了一种有效去除二沉池废水中 PPCPs 类微污染物的方法；该方法将臭氧氧化与电化学法相结合，具有不需要有机碳源、氧化还原能力强等特点，是一种高效处理有机微污染物质的方法。

本发明利用的原理为：在直流电场中，水体中溶解的 O_2 在臭氧接触器底部进行电化学原位产 H_2O_2 反应，反应方程式为： $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ ；生成的 H_2O_2 可以与溶液中溶解的 O_3 进一步发生 Peroxone 反应，生成具有强氧化性的羟基自由基($\cdot OH$)，从而氧化降解 PPCPs 类微污染物。

具体而言，本发明提供了一种去除二沉池废水中 PPCPs 类微污染物的方法，所述方法包括以下操作：

采用底部微孔曝气方式，将 O_3 体积百分比为 5~10% 的 O_2 和 O_3 混合气通入底部设有阴、阳电极的臭氧接触器，电极两端通有直流电；通入混合气的同时，将含有 PPCPs 类微污染物的待处理水体注入所述臭氧接触器，水力停留时间为 3~15min，即时输出水体，即可。

本发明所述 PPCPs 类微污染物包括氯贝酸、苯扎贝特、双氯芬酸、布洛芬、吉非罗齐等。本发明所述水体中，处理前或处理后，PPCPs 类微污染物的浓度可通过现有技术中的任意方法来进行测定，例如可以通过固相萃取-高效液相色谱-电喷雾串联质谱(SPE-HPLC-MS/MS)检测 PPCPs 类微污染物的浓度。

本发明所述的二沉池废水为经污水处理厂二沉池处理后的城市污水。一般情况下，二沉池处理为污水处理厂处理城市污水的末尾步骤，所述二沉池处理为污水处理厂处理污水时的常规操作。所述待处理水体中，PPCPs 类微污染物浓度为 0.01 ng/L~20 mg/L，总有机碳含

量(TOC)为0~15mg/L, pH值为7~9, 电导率大于700 $\mu\text{S/m}$ 。

所述待处理水体中, 各项参数优选为: PPCPs类微污染物浓度350~450 $\mu\text{g/L}$, TOC为3.4~14.4mg/L, pH值为7.9~8.1, 电导率为800~1100 $\mu\text{S/m}$ 。

在直流电场中, 水体中溶解的 O_2 在臭氧接触器底部进行电化学反应产生 H_2O_2 , 因此, 通过调节电化学反应的电流密度, 可以调整 H_2O_2 的生成量, 进而调整水体中 H_2O_2 的浓度与 O_3 的浓度的比值。本发明针对待处理废水的特性以及各项指标参数, 对气体通入量和电流密度进行了优化, 使水体中 H_2O_2 与 O_3 的浓度之比达到合理范围, 从而针对性地有效去除所述二沉池废水中的 PPCPs 类微污染物。具体而言, 所述 O_3 的通入质量与待处理水体体积之比为8~25mg/L, 优选为10~15mg/L, 进一步优选为12 mg/L; 在电极两段通直流电, 阴极端电流密度为4~30mA/cm², 优选为6~10mA/cm², 进一步优选为8 mA/cm²。

本发明中, O_3 的通入量与待处理水体体积之比可采用本领域现有的常规技术手段来进行测定、监控, 本发明对此不作限定。作为一种优选方案, O_3 的通入量可以通过KI吸收法进行检测, 具体步骤为: 将与发明相同组成的混合气以与本发明相同的通入量通入KI溶液, 溶液颜色发生转变, 待 O_3 被KI溶液吸收完毕后, 用硫代硫酸钠反向滴定, 溶液颜色发生逆向转变, 通过计算硫代硫酸钠的量可间接得出 O_3 的通入量。

本发明所述混合气可以由 O_2 与 O_3 直接混合得到, 也可由其它方法制备而成, 优选为由臭氧发生器制备而成。采用臭氧发生器制备的具体步骤为: 将 O_2 通入臭氧发生器, 部分 O_2 转化为 O_3 , 输出气体, 即 O_3 体积百分比为5~10%的 O_2 和 O_3 混合气。

向臭氧接触器中鼓入 O_3 和 O_2 混合气时, 曝气方式为底部微孔曝气, 同时进行磁力搅拌, 所述微孔曝气的曝气流速为0.01~10 L/min。这种曝气方式使进入臭氧接触器的气体分散为微气泡, 与臭氧接触器中的水体能更好地接触, 同时, 底部产生的 H_2O_2 在气体的夹带下向臭氧接触器顶部扩散, 能够与 O_3 更好地反应。

本发明所述电极中：阳极面积为 $5\sim 20\text{cm}^2$ ，选自 Pt 电极、石墨电极、掺硼金刚石电极、Pt/C 电极、钛镀钌铱电极、钛镀钌电极、钛镀铂电极、钛基镀铱电极、钛基镀铑电极、钛基镀二氧化铱电极、不锈钢电极、镍电极或含两种以上过渡金属的合金电极；所述含两种以上过渡金属的合金电极为铝合金电极、钛合金电极、铜合金电极或锌合金电极。所述阳极优选为面积 $6\sim 10\text{cm}^2$ 的 Pt 片电极。本发明采用的阳极能够减小反应的过电势，利于 O_2 的析出及 H^+ 的生成，从而减小外加电压，降低能耗。

本发明所述电极中：阴极面积为 $5\sim 20\text{cm}^2$ ，选自石墨电极、玻璃碳电极、活性炭纤维电极或气体扩散电极；所述气体扩散电极为炭纸/布/毡-聚四氟乙烯电极、活性炭-聚四氟乙烯电极、炭黑-聚四氟乙烯电极、碳纳米管-聚四氟乙烯电极或石墨烯-聚四氟乙烯电极，其中，炭纸/布/毡-聚四氟乙烯电极为炭纸-聚四氟乙烯电极或布-聚四氟乙烯电极或毡-聚四氟乙烯电极。所述阴极优选为面积 $6\sim 10\text{cm}^2$ 的炭黑-聚四氟乙烯气体扩散电极。本发明采用的阴极能够使得 O_2 与 H^+ 选择性反应产生 H_2O_2 ，而非 H_2O 。

本发明采用的电极可以自制，也可以从市场直接购买。

本发明通电所用电源为普通直流稳压电源。

本发明所述水力停留时间(Hydraulic Retention Time ,HRT)是指待处理水体在反应器内的平均停留时间。本发明提供的方案中，待处理水体在反应器内仅需要很短的停留时间即可实现PPCPs类微污染物的高效去除。具体而言，水力停留时间为 $3\sim 15\text{min}$ ；结合PPCPs类微污染物去除效果、时间成本等诸多因素综合考虑，水力停留时间优选为 $5\sim 10\text{min}$ 。

在实际工业生产过程中，本发明所述各项操作均为连续进行。

与传统废水处理过程中去除 PPCPs 类微污染物方法，如生物膜法、电化学法、加 $\cdot\text{OH}$ 清除剂、催化臭氧氧化等相比，本发明的独特优点和有益效果如下：(1)不需要加入化学药剂，大幅降低处理成本；(2) H_2O_2 由阴极持续原位产生，提高了安全性能；(3)持续原位产生的 H_2O_2 可与 O_3 充分发生反应，提高反应效率；(4)处理废水的 pH 范围

广，无需调节 pH；(5)处理过程清洁，不会产生污泥及其他二次污染；(6)处理过程中只需控制直流电流以及曝气流速，易于控制；(7)可与其他废水处理技术联用，提高处理效率。由此可见，本发明是一种高效去除饮用水体中 PPCPs 类微污染物的方法，具有良好的发展及应用前景。

附图说明

图 1，为本发明各实施例所用装置的示意图；图中：1、臭氧发生器；2、气相臭氧浓度检测器；3、臭氧气体流量计；4、臭氧接触器；5、阴极；6、微孔曝气头；7、阳极；8、磁力搅拌子；9、磁力搅拌器；10、直流电源；11、KI 臭氧淬灭器。

图 2，为实施例 1 中 PPCPs 类微污染物的即时去除效果图；其中，纵坐标为输出水体与待处理水体中 PPCPs 类微污染物浓度的比值；横坐标为水力停留时间。

图 3，为实施例 2 中 PPCPs 类微污染物的即时去除效果图；其中，纵坐标为输出水体与待处理水体中 PPCPs 类微污染物浓度的比值；横坐标为水力停留时间。

图 4，为实施例 2 中 PPCPs 类微污染物的即时去除效果图；其中，纵坐标为输出水体与待处理水体中 PPCPs 类微污染物浓度的比值；横坐标为水力停留时间。

具体实施方式

以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。若未特别指明，实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。

实施例1

1、处理对象：待处理水体为经北京 A 污水处理厂二沉池处理后的城市污水；水体的初始 TOC 值 3.4 mg/L，初始 pH 值 7.96，电导率

为 $818 \mu\text{S/m}$ ，PPCPs 类微污染物的初始浓度如表 1 所示。

表 1：待处理水体中 PPCPs 类微污染物的浓度

化合物	化合物浓度($\mu\text{g/L}$)
氯贝酸	390
苯扎贝特	375
双氯芬酸	382
布洛芬	297
吉非罗齐	343

2、装置：本实施例采用的装置如图 1 所示，其中阳极采用 Pt 片电极，电极面积为 6cm^2 ，阳极采购自天津市艾达恒晟科技发展有限公司；阴极为自制炭黑-聚四氟乙烯(carbon-PTFE)气体扩散电极，电极面积为 10cm^2 ，其中炭黑为 XC-72 型炭黑，制备过程如下：

(i)称取炭黑 1.5 g 与 20 mL 乙醇混合超声 10 min，后加入 2 mL 60% 聚四氟乙烯乳液，超声 15 min；

(ii)对(i)中悬浮液进行加热， 80°C 下不断搅拌至膏状；

(iii)将膏状物压成 0.5 mm 的炭黑片，并将镍网夹在中间，在 20 MPa 压力下压片成形；

(iv)将压片成形的电极放入马弗炉， 350°C 下煅烧 1 h 即可制得炭黑-聚四氟乙烯气体扩散电极。

3、按照以下操作处理废水：

将 O_2 通入臭氧发生器，制备得到 O_3 体积百分比为 5~10%的 O_2 和 O_3 混合气，采用底部微孔曝气方式将所述混合气连续、匀速地通入底部设有阴、阳电极的臭氧接触器，电极两端持续通直流电；通入混合气的同时，将待处理水体连续、匀速地注入所述臭氧接触器，水力停留时间为 0~15min，即时输出水体，即可；

所述 O_3 的通入量与待处理水体体积之比为 12mg/L ；

所述阴极端电流密度为 8mA/cm^2 。

4、PPCPs 类微污染物的即时去除效果如图 2 所示。

经检测，水力停留时间为 5min 时，PPCPs 类微污染物的降解率达到 95%以上；水力停留时间为 7min 时，PPCPs 类微污染物的降解

率趋近 100%。

实施例 2

待处理水体为经北京 B 污水处理厂二沉池处理后的城市污水；水体的初始 TOC 值 7.5 mg/L，初始 pH 值 8.06，电导率为 818 $\mu\text{S}/\text{m}$ ，PPCPs 类微污染物的浓度如表 2 所示。

表 2：待处理水体中 PPCPs 类微污染物的浓度

化合物	化合物浓度($\mu\text{g}/\text{L}$)
氯贝酸	405
苯扎贝特	374
双氯芬酸	406
布洛芬	422
吉非罗齐	388

本实施例采用的装置和处理步骤与实施例 1 相同。

PPCPs 类微污染物的即时去除效果如图 3 所示。经检测，水力停留时间为 7min 时，PPCPs 类微污染物的降解率均达到 90%以上；水力停留时间为 10min 时，PPCPs 类微污染物的降解率趋近 100%。

实施例 3

待处理水体为经北京 B 污水处理厂二沉池处理后的城市污水；水体的初始 TOC 值 14.4mg/L，初始 pH 值 8.0，电导率为 1003 $\mu\text{S}/\text{m}$ ，PPCPs 类微污染物的浓度如表 3 所示。

表 3：待处理水体中 PPCPs 类微污染物的浓度

化合物	化合物浓度($\mu\text{g}/\text{L}$)
氯贝酸	460
苯扎贝特	405
双氯芬酸	380
布洛芬	390
吉非罗齐	362

本实施例采用的装置和处理步骤与实施例 1 相同。

PPCPs 类微污染物的即时去除效果如图 4 所示。经检测，水力停

留时间为 10min 时，PPCPs 类微污染物的降解率趋近 100%。

由以上结果可知，本发明提供的方案，可以在短时间内将二沉池废水中难处理的 PPCPs 类微污染物去除，操作简便，高效环保，具有极强的经济价值和社会价值。

虽然，上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述，但在本发明基础上，可以对之作一些修改或改进，这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此，在不偏离本发明精神实质与原理基础上所做的改变、修饰、替代、组合、简化，均属于本发明要求保护的范围。

1、一种去除二沉池废水中 PPCPs 类微污染物的方法，其特征在于，所述二沉池废水为经污水处理厂二沉池处理后的城市污水，所述方法包括以下操作：

采用底部微孔曝气方式，将 O_3 体积百分比为 5~10% 的 O_2 和 O_3 混合气通入底部设有阴、阳电极的臭氧接触器，电极两端通有直流电；通入混合气的同时，将含有 PPCPs 类微污染物的待处理水体注入所述臭氧接触器，水力停留时间为 3~15min，即时输出水体，即可；

所述 O_3 的通入量与待处理水体体积之比为 8~25mg/L；

所述阴极端电流密度为 4~30 mA/cm²。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述PPCPs类微污染物包括氯贝酸、苯扎贝特、双氯芬酸、布洛芬或吉非罗齐的一种或多种。

3、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述待处理水体中：PPCPs类微污染物浓度0.01 ng/L~20 mg/L，TOC为0~15mg/L，pH值为7~9，电导率大于700 μ S/m。

4、根据权利要求3所述的方法，其特征在于，所述待处理水体中：PPCPs类微污染物浓度350~450 μ g/L，TOC为3.4~14.4mg/L，pH值为7.9~8.1，电导率为800~1100 μ S/m。

5、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述混合气由以下方法制备而成：将 O_2 通入臭氧发生器，制备得到 O_3 体积百分比为 5~10% 的 O_2 和 O_3 混合气。

6、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述电极中：阳极面积为 5~20cm²；阳极选自 Pt 电极、石墨电极、掺硼金刚石电极、Pt/C 电极、钛镀钌铱电极、钛镀钌电极、钛镀铂电极、钛基镀铱电极、钛基镀钨电极、钛基镀二氧化铱电极、不锈钢电极、镍电极或含两种以上过渡金属的合金电极；所述含两种以上过渡金属的合金电极为铝合金电极、钛合金电极、铜合金电极或锌合金电极；

阴极面积为 5~20cm²；阴极选自石墨电极、玻璃碳电极、活性炭

纤维电极或气体扩散电极；所述气体扩散电极为炭纸/布/毡-聚四氟乙烯电极、活性炭-聚四氟乙烯电极、炭黑-聚四氟乙烯电极、碳纳米管-聚四氟乙烯电极或石墨烯-聚四氟乙烯电极。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述阳极为面积 $6\sim 10\text{cm}^2$ 的 Pt 片电极；所述阴极为面积 $6\sim 10\text{cm}^2$ 的炭黑-聚四氟乙烯气体扩散电极。

8、根据权利要求 1~7 任意一项所述的方法，其特征在于，所述方法包括以下操作：

将 O_2 通入臭氧发生器，制备得到 O_3 体积百分比为 5~10% 的 O_2 和 O_3 混合气，采用底部微孔曝气方式将所述混合气连续、匀速地通入底部设有阴、阳电极的臭氧接触器，电极两端持续通直流电；通入混合气的同时，将含有 PPCPs 类微污染物的待处理水体连续、匀速地注入所述臭氧接触器，水力停留时间为 3~15min，即时输出水体，即可；

所述 O_3 的通入量与待处理水体体积之比为 8~25mg/L；

所述阳极为面积 $6\sim 10\text{cm}^2$ 的 Pt 片电极；所述阴极为面积 $6\sim 10\text{cm}^2$ 的炭黑-聚四氟乙烯气体扩散电极；阴极端电流密度为 $4\sim 30\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述方法包括以下操作：

将 O_2 通入臭氧发生器，制备得到 O_3 体积百分比为 5~10% 的 O_2 和 O_3 混合气，采用底部微孔曝气方式将所述混合气连续、匀速地通入底部设有阴、阳电极的臭氧接触器，电极两端持续通直流电；通入混合气的同时，将含有 PPCPs 类微污染物的待处理水体连续、匀速地注入所述臭氧接触器，水力停留时间为 5~10min，即时输出水体，即可；

所述 O_3 的通入量与待处理水体体积之比为 10~15mg/L；

所述阳极为面积 $6\sim 10\text{cm}^2$ 的 Pt 片电极；所述阴极为面积 $6\sim 10\text{cm}^2$ 的炭黑-聚四氟乙烯气体扩散电极；所述阴极端电流密度为 $6\sim 10\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

10、权利要求 1~9 任意一项所述方法在城市污水处理中的应用。

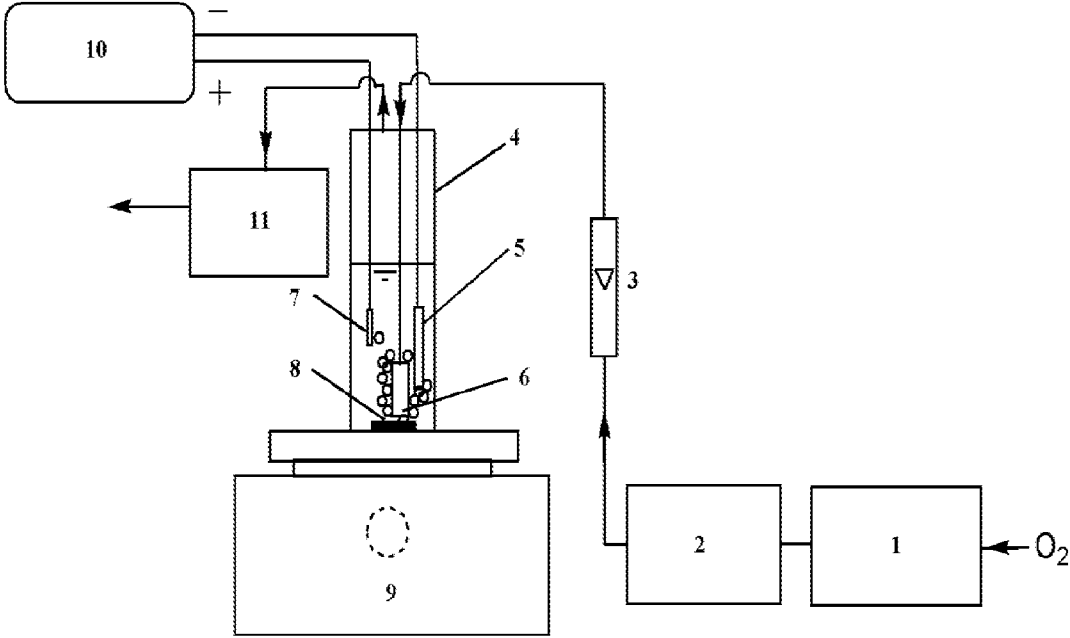


图 1

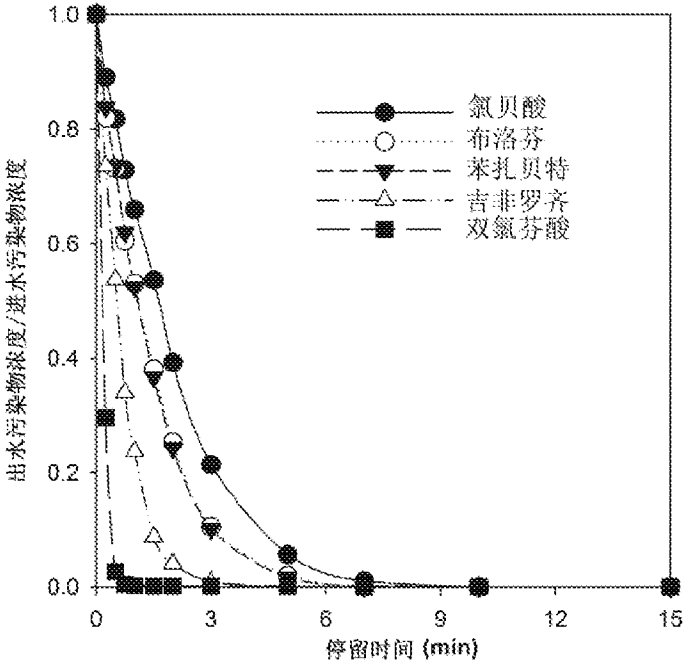


图 2

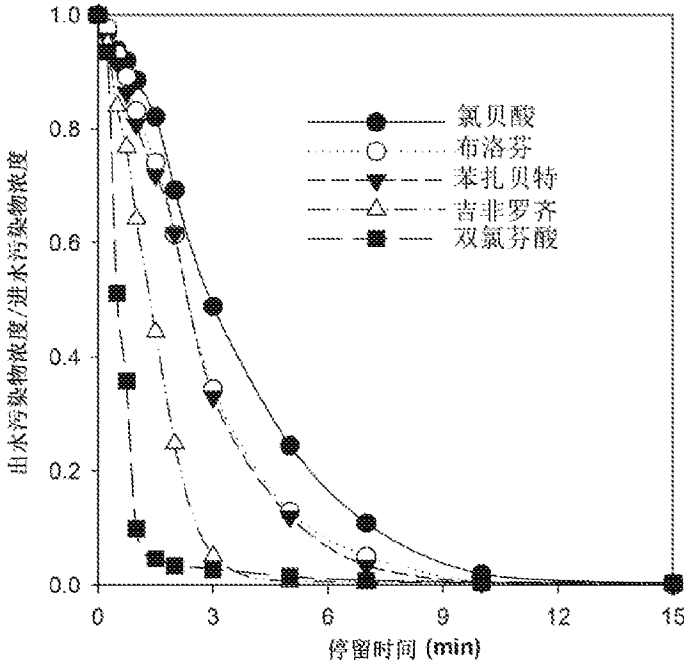


图 3

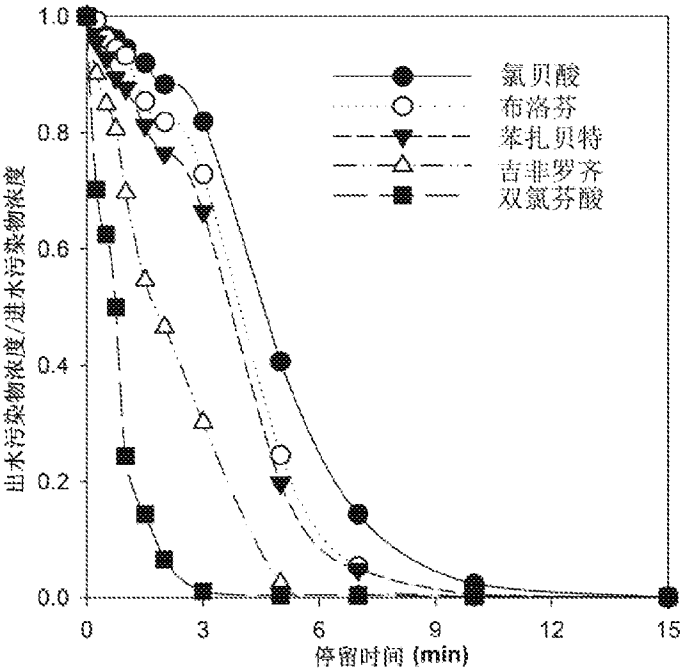


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/073749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/78 (2006.01) i; C02F 9/08 (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)

IPC: 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)

CNXTX; CNPAT; CNKI; WPI; EPODOC; Elsevier Sciencedirect: clofibrac, acid, bezafibrate, diclofenac, gemfibrozil, ibuprofen, ppcps, drug, medicine, oxygen, ozone, electrol+, electrochem+, anode, cathode, electrode, peroxone, aerat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104671361 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 03 June 2015 (03.06.2015) claims 1-10	1-10
PX	CN 105152429 A(TSINGHUA UNIVERSITY) 16 December 2015 (16.12.2015) claims 1-10	1-10
PX	CN 104609532 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 13 May 2015 (13.05.2015) claims 1-10	1-10

☒ 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
28 April 2016

Date of mailing of the international search report
17 May 2016

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
CAO, Meng
Telephone No. (86-10) 62084995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/073749

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	XIANG, Li et al. "Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process", WATER RESEARCH, 18 June 2014 (18.06. 2014) volume 63, ISSN:0043-1354, page 81, paragraph 1 to page 89, paragraph 1, figure 1 and table 1	1-10
A	CN 103739162 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 23 April 2014 (23.04.2014) the whole document	1-10
A	CN 103601258 A (APTWATER INC.) 26 February 2014 (26.02.2014) the whole document	1-10
A	US 2012241387 A1 (HUSSAIN ALTAF et al.) 27 September 2012 (27.09.2012) the whole document	1-10
A	AU 2011101664 A4 (CRYSTACLEAR WATER SOLUTIONS PTY LTD.) 02 February 2012 (02.02.2012) the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/073749

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104671361 A	03 June 2015	None	
CN 105152429 A	16 December 2015	None	
CN 104609532 A	13 May 2015	None	
CN 103739162 A	23 April 2014	CN 103739162 B	25 November 2015
CN 103601258 A	26 February 2014	AU 2009226102 A1	24 September 2009
		CA 2719089 A1	24 September 2009
		CN 102046295 B	23 October 2013
		CN 102046295 A	04 May 2011
		WO 2009117141 A1	24 September 2009
		US 2011186495 A1	04 August 2011
		US 9227852 B2	05 January 2016
		EP 2142479 A1	13 January 2010
		CN 101687670 A	31 March 2010
		WO 2008130710 A1	30 October 2008
		AU 2008242450 A1	30 October 2008
		CA 2684237 A1	30 October 2008
US 2012241387 A1	27 September 2012	US 8728325 B2	20 May 2014
		WO 2012128910 A1	27 September 2012
AU 2011101664 A4	02 February 2012	CN 103347820 A	09 October 2013
		EP 2670713 A1	11 December 2013
		WO 2012103597 A1	09 August 2012
		AU 2012212407 B2	09 October 2014
		EP 2670713 A4	03 December 2014
		AU 2012212407 A1	02 May 2013
		US 8721876 B2	13 May 2014
		US 2013284647 A1	31 October 2013
		AU 201110664 B4	03 May 2012
		ZA 201305098 A	30 July 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/073749

A. 主题的分类

C02F 1/78(2006.01)i; C02F 9/08(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))

CNTXT; CNPAT; CNKI; WPI; EPDOC; Elsevier Sciencedirect: 氯贝酸, 苯扎贝特, 双氯芬酸, 布洛芬, 吉非罗齐, 药剂, 医药, 氧气, 臭氧, 电化学, 阴极, 阳极, 电极, 阴电极, 阳电极, 曝气, ppcps, drug, medicine, oxygen, ozone, electrol+, electrochem+, anode, cathode, electrode, peroxone, aerat+

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 104671361 A (清华大学) 2015年 6月 3日 (2015 - 06 - 03) 权利要求1-10	1-10
PX	CN 105152429 A (清华大学) 2015年 12月 16日 (2015 - 12 - 16) 权利要求1-10	1-10
PX	CN 104609532 A (清华大学) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 权利要求1-10	1-10
X	Xiang Li等. "Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process" WATER RESEARCH, 第63卷, 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18), ISSN: 0043-1354, 第81页第1段至第89页第1段、图1及表1	1-10
A	CN 103739162 A (江南大学) 2014年 4月 23日 (2014 - 04 - 23) 全文	1-10
A	CN 103601258 A (APT水公司) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 全文	1-10

☒ 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

2016年 4月 28日

国际检索报告邮寄日期

2016年 5月 17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

授权官员

曹梦

电话号码 (86-10) 62084995

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	US 2012241387 A1 (HUSSAIN ALTAF等) 2012年 9月 27日 (2012 - 09 - 27) 全文	1-10
A	AU 2011101664 A4 (CRYSTACLEAR WATER SOLUTIONS PTY LTD) 2012年 2月 2日 (2012 - 02 - 02) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/073749

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	104671361	A	2015年 6月 3日	无			
CN	105152429	A	2015年 12月 16日	无			
CN	104609532	A	2015年 5月 13日	无			
CN	103739162	A	2014年 4月 23日	CN	103739162	B	2015年 11月 25日
CN	103601258	A	2014年 2月 26日	AU	2009226102	A1	2009年 9月 24日
				CA	2719089	A1	2009年 9月 24日
				CN	102046295	B	2013年 10月 23日
				CN	102046295	A	2011年 5月 4日
				WO	2009117141	A1	2009年 9月 24日
				US	2011186495	A1	2011年 8月 4日
				US	9227852	B2	2016年 1月 5日
				EP	2142479	A1	2010年 1月 13日
				CN	101687670	A	2010年 3月 31日
				WO	2008130710	A1	2008年 10月 30日
				AU	2008242450	A1	2008年 10月 30日
				CA	2684237	A1	2008年 10月 30日
US	2012241387	A1	2012年 9月 27日	US	8728325	B2	2014年 5月 20日
				WO	2012128910	A1	2012年 9月 27日
AU	2011101664	A4	2012年 2月 2日	CN	103347820	A	2013年 10月 9日
				EP	2670713	A1	2013年 12月 11日
				WO	2012103597	A1	2012年 8月 9日
				AU	2012212407	B2	2014年 10月 9日
				EP	2670713	A4	2014年 12月 3日
				AU	2012212407	A1	2013年 5月 2日
				US	8721876	B2	2014年 5月 13日
				US	2013284647	A1	2013年 10月 31日
				AU	2011101664	B4	2012年 5月 3日
				ZA	201305098	A	2014年 7月 30日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)