

(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
2016 年 8 月 18 日 (18.08.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/127945 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 1/461 (2006.01) C02F 1/78 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/073757
- (22) 国际申请日: 2016 年 2 月 14 日 (14.02.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510073152.9 2015 年 2 月 11 日 (11.02.2015) CN
- (71) 申请人: 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园 1 号清华大学,
Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 王玉珏 (WANG, Yujue); 中国北京市海淀区清华园 1 号清华大学, Beijing 100084 (CN)。 杨宏伟 (YANG, Hongwei); 中国北京市海淀区清华园 1 号清华大学, Beijing 100084 (CN)。 李永坤 (LI, Yongkun); 中国北京市海淀区清华园 1 号清华大学, Beijing 100084 (CN)。 姚维坤 (YAO, Weikun); 中国北京市海淀区清华园 1 号清华大学, Beijing 100084 (CN)。 王小凤 (WANG, Xiaofeng); 中国北京市海淀区清华园 1 号清华大学, Beijing 100084 (CN)。

- (74) 代理人: 北京纽盟知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) (NUMEN INTELLECTUAL PROPERTY LAW LLP); 中国北京市朝阳区朝阳北路 11 号楼 A 座 312 许玉顺, Beijing 100024 (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, 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)。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR REMOVING PPCPS IN DRINKING WATER TREATMENT PROCESS

(54) 发明名称: 一种饮用水处理过程中去除 PPCPs 的方法

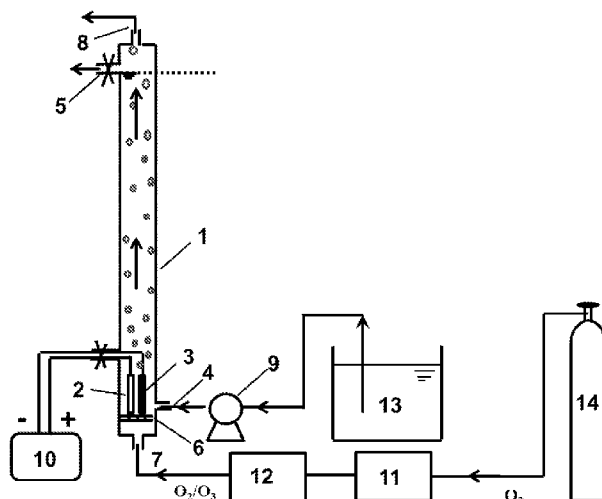


图 1

(57) Abstract: A method for removing PPCPs in a drinking water treatment process, and includes the following operations: introducing, by using a manner of bottom microporous aeration, mixture gas of O₂ and O₃ in which a volume percentage of O₃ is 5% to 10% to an ozone contact reaction column (1) in which a cathode (3) and an anode (2) are disposed at the bottom, where a direct current is applied at two ends of an electrode; while the mixture gas is being introduced, adding, to the ozone contact reaction column (1), PPCPs containing water body to be treated, where the duration that the water stays is 10 s to 40 min, and discharging the water body in real time. Further disclosed is an application of the method for removing PPCPs in a drinking water treatment process in preparation of drinking water.

(57) 摘要: 一种饮用水处理过程中去除 PPCPs 的方法, 其包括以下操作: 采用底部微孔曝气方式, 将 O₃ 体积百分比为 5~10% 的 O₂ 和 O₃ 混合气通入底部设有阴电极 (3) 和阳电极 (2) 的臭氧接触反应柱 (1), 电极两端通有直流电; 通入混合气的同时, 将含有 PPCPs 的待处理水体注入臭氧接触反应柱 (1), 水力停留时间为 10s~40min, 即时输出水体, 即可。还公开了一种饮用水处理过程中去除 PPCPs 的方法在制备饮用水中的应用。

WO 2016/127945 A1



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))
- 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))。

发明名称：一种饮用水处理过程中去除 PPCPs 的方法

技术领域

本发明涉及水处理领域，特别涉及饮用水处理过程中去除PPCPs的方法。

背景技术

药物及个人护理用品(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)包括各种药物(如抗生素、抗肿瘤药、抗焦虑惊厥类药、激素类药、阻滞剂与类交感神经药、消炎药、减肥药、止痛药、降压药、避孕药、抗抑郁药等)以及个人护理用品(如肥皂、香波、牙膏、香水、护肤品、发胶、染发剂、护发素等)在内的一系列化学物质，与人类的生活密切相关。随着人们生活、医疗水平的提高，PPCPs 被广泛使用。施用在人或动物体身上的药物大部分不能被机体完全吸收，多以本体或代谢物的形式随粪便、尿液等排出体外，进入环境中。另外，大部分个人护理品在使用过程中也会直接进入到环境中。

进入环境中的PPCPs化合物可能会干扰环境中生物的正常生长，造成生物畸变或突变，诱发大量耐药菌株的产生等。随着人们对PPCPs 类物质对环境和人类潜在危害认识的加深，日益增多的学者开始关注 PPCPs 在各种工艺中的处理情况。传统污水处理工艺一般流程为：混凝-沉淀-过滤-消毒。这些常规处理工艺不是专门针对PPCPs进行的，故对PPCPs去除效果不好，大部分 PPCPs 的去除率达不到50%甚至不能被降解。水厂出水水质中PPCPs浓度时有超过卫生部《生活饮用水卫生标准》(GB5750-2012)情况发生，严重威胁着人民群众的饮用水安全。

目前针对饮用水中PPCPs的处理工艺还较少，主要是臭氧-活性炭

吸附工艺，但对一些高稳定性的PPCPs，如布洛芬，普里米酮，氯钡酸，碘普罗胺，双氯芬酸等，单独臭氧氧化的去除率很低。此外，臭氧氧化能生成溴酸盐、甲醛等对人体有较严重毒害作用的氧化副产物，使臭氧的广泛使用受到质疑。

相对于单独臭氧氧化， O_3/H_2O_2 高级氧化工艺具有操作简单、氧化能力强、成本低廉、无二次污染的优点，在给水和废水处理领域具有广阔的应用前景，是值得考虑的技术之一。然而，通过外加 H_2O_2 与 O_3 耦合来产生强氧化性的 $\cdot OH$ ，操作过程繁琐且具有一定的危险性；其次， O_3 在产生过程中会浪费大量的 O_2 ，能量消耗及浪费大。

发明内容

本发明为了解决上述问题，提供了一种饮用水处理过程中有效去除 PPCPs 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。

具体的，本发明提供了一种饮用水处理过程中去除 PPCPs 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、阳电极的臭氧接触塔，电极两端通直流电；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塔，水力停留时间为 10s~40min，即时输出水体，即可。

本发明提供的方法可以有效去除水体中包括布洛芬、双氯芬酸、安定、碘普罗胺、氨甲丙二酯、普里米酮、氯钡酸等PPCPs类微污染物。所述水体处理前、后，PPCPs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的浓度。

本发明所述待处理水体为地表水或地下水经过絮凝、沉淀、过滤

等传统的饮用水预处理后所得。本发明所述待处理水体中，PPCPs浓度为0.01 ng/L~20 μ g/L，总有机碳含量(TOC)为0~10 mg/L，pH值为2~12，电导率大于300 μ S/m。

所述待处理水体优选为：PPCPs浓度2~100 ng/L，TOC为0~6.3mg/L，pH值为4.0~10.5，电导率大于300 μ S/m。

本发明中，待处理水体注入臭氧接触塔的方式为底部气液同向流或顶部进液逆向流。

在直流电场中，水体中溶解的 O_2 在臭氧接触塔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。本发明针对待处理地表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水体中的 PPCPs。具体而言，所述 O_3 的通入量与待处理水体的体积之比为 0.1~10 mg/L，优选为 1.8~6.2mg/L；所述阴极端的电流密度为 0.1~20 mA/cm²，优选为 3~7 mA/cm²。

本发明中， O_3 的通入量可采用本领域现有的常规技术手段来进行测定，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。

向臭氧接触塔中通入 O_3 和 O_2 混合气时，曝气方式为底部微孔曝气，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塔的气体分散为微气泡，与臭氧接触塔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塔顶部扩散，

能够与 O_3 更好地反应。臭氧接触塔底部可设置玻璃砂芯，混合气经过玻璃砂芯后变成微气泡，能够与臭氧接触塔中的液体充分接触，有利于传质进行。

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 20cm^2 的 Pt 片电极或钛镀钌铱电极。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 20cm^2 的炭纸-聚四氟乙烯电极或石墨电极。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 。

本发明采用的电极在市场上大量存在，如可选用苏州市铂瑞工业材料科技有限公司、宝鸡市昌立特种金属有限公司、宝鸡智铭特种金属有限公司、上海河森电气有限公司生产的电极。

本发明通电所用电源为普通直流稳压电源。

本发明所采用的装置，优选包括以下部件：臭氧发生器、玻璃砂芯、直流电源、阴极、阳极、臭氧接触塔，所述臭氧发生器与臭氧接触塔连接，在臭氧接触塔的底部设有玻璃砂芯，在玻璃砂芯上部固定阴极和阳极，阳极和阴极分别与直流电源的正极和负极连接。

其中，玻璃砂芯是玻璃态的呈海绵状的固体，中间有杂乱的孔道，从臭氧发生器出来的 O_3 和 O_2 经过玻璃砂芯后变成微气泡，微气泡直径小于 1mm ，能够与臭氧接触塔中的液体充分接触，有利于传质进行，

也可以用不锈钢及其它耐腐蚀陶瓷材料、聚四氟乙烯等抗氧化材料及工程上常用的布气板如微孔钛布气板代替。

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短的停留时间即可实现PPCPs类微污染物的高效去除。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10~20min,进一步优选为20min。

在实际生产过程中,本发明所述混合气通入臭氧接触塔、电极两端通直流电、待处理水体注入臭氧接触塔、水体输出等操作,可以采用连续、匀速运行方式,也可以采用间歇运行方式。

本发明进一步保护所述方法在生产饮用水中的应用。在实际生产过程中,按照本发明提供的方法处理后的水体,经过加氯消毒后,即可进入管网。

与传统饮用水处理过程中去除 PPCPs 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)不需要外加化学药剂,可大幅降低处理成本;(2) H_2O_2 电化学原位产生,提高了安全性能,过程易于控制,并且电化学原位产生的 H_2O_2 与进入臭氧接触塔的 O_3 可充分发生反应,提高反应效率;(3)本发明提供的方法可以在短时间高效去除待处理水体中典型难降解 PPCPs;(4)处理过程清洁,不会产生絮状沉淀以及二次污染,并且可与其他饮用水处理技术联用,提高处理效率。由此可见,本发明是一种饮用水处理过程中高效去除中 PPCPs 的方法,具有良好的发展及应用前景。

附图说明

图1为本发明实施例所用装置的示意图;图中:1、反应柱;2、阳极;3、阴极;4、进水口;5、出水口;6、布气板;7、进气口;8、出气口;9、蠕动泵;10、直流电源;11、臭氧发生器;12、臭氧检测器;13、储水罐;14、氧气瓶。

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。

各实施例中所述待处理水体，均为取自北京某水库、经沉淀处理的地表水。各实施例中PPCPs的初始浓度控制在2~100ng/L范围内，涵盖了一般城郊地表水或地下水中PPCPs的浓度范围。

实施例1

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8 mg/L，初始 pH 值 8.0。

本实施例采用的装置如图 1 所示。

按照以下操作处理水体：

将 O₂ 通入臭氧发生器，制备得到 O₃ 体积百分比为 10% 的 O₂ 和 O₃ 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、阳电极的臭氧接触塔，电极两端持续通直流电；通入混合气的同时，将含有 PPCPs 的待处理水体连续、匀速地注入所述臭氧接触塔，水力停留时间为 20min，即时输出水体，即可；

所述 O₃ 的通入量与待处理水体体积之比为 3.2mg/L；

所述阳极为面积 20cm² 的 Pt 片电极(购自苏州市铂瑞工业材料科技有限公司)，所述阴极为面积 20cm² 的炭纸-聚四氟乙烯电极(购自上海河森电器有限公司)；所述阴、阳电极两端持续通有电流密度 4 mA/cm² 的直流电。

经检测，处理前后典型 PPCPs 的浓度如表 1 所示。

表 1：处理前、后典型 PPCPs 的浓度(ng/L)

PPCPs	布洛芬	双氯芬酸	安定	碘普罗胺	氨甲丙二酯	普里米酮	氯钡酸
处理前浓度	100	100	100	100	100	100	100
处理后浓度	6.4	7.6	9.5	9.8	8.7	5.1	7.9

在出水口经检测发现，反应后水体中无 H₂O₂ 残留(取反应后水体，与草酸钛钾反应，测其吸光度，证实无 H₂O₂ 存在)，因此不会发生 H₂O₂ 腐蚀管网问题。

在尾气出口收集未反应的 O₂ 及 O₃，并再次通入臭氧发生器，可

重新得到 O₂ 和 O₃ 的混合气体，节省气体消耗。

实施例 2：

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8 mg/L，初始 pH 值 8.0。

处理方法与实施例 1 相比，区别仅在于：电流密度为 2mA/cm²。

经检测，处理前后典型 PPCPs 的浓度如表 2 所示。

表 2：处理前、后典型 PPCPs 的浓度(ng/L)

PPCPs	布洛芬	双氯芬酸	安定	碘普罗胺	氨甲丙二酯	普里米酮	氯钡酸
处理前浓度	100	100	100	100	100	100	100
处理后浓度	12.1	15.3	23.3	24.1	19.8	10.3	17.8

实施例 3：

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8 mg/L，初始 pH 值 8.0。

处理方法与实施例 1 相比，区别仅在于：电流密度为 5 mA/cm²。

经检测，处理前后典型 PPCPs 的浓度如表 3 所示。

表 3：处理前、后典型 PPCPs 的浓度(ng/L)

PPCPs	布洛芬	双氯芬酸	安定	碘普罗胺	氨甲丙二酯	普里米酮	氯钡酸
处理前浓度	100	100	100	100	100	100	100
处理后浓度	< 0.1	3.2	4.1	4.8	3.9	< 0.1	3.5

实施例 4

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8 mg/L，初始 pH 值 4.03。

处理方法与实施例 1 相比，区别仅在于：采用阳极为面积 20cm² 的 Pt 片电极，阴极为面积 20cm² 的石墨电极(购自上海河森电器有限公司)。

经检测，处理前后典型 PPCPs 的浓度如表 4 所示。

表 4：处理前、后典型 PPCPs 的浓度(ng/L)

PPCPs	布洛芬	双氯芬酸	安定	碘普罗胺	氨甲丙二酯	普里米酮	氯钡酸
处理前浓度	100	100	100	100	100	100	100
处理后浓度	7.1	7.9	9.6	9.7	8.9	6.4	8.3

实施例 5：

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8 mg/L，初始 pH 值 8.25。

处理方法与实施例 4 相同。

经检测，处理前后典型 PPCPs 的浓度如表 5 所示。

表 5：处理前、后典型 PPCPs 的浓度(ng/L)

PPCPs	布洛芬	双氯芬酸	安定	碘普罗胺	氨甲丙二酯	普里米酮	氯钡酸
处理前浓度	100	100	100	100	100	100	100
处理后浓度	6.3	7.7	9.4	9.6	8.5	5.8	8.3

实施例 6：

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8 mg/L，初始 pH 值 10.25。

处理方法与实施例 4 相同。

经检测，处理前后典型 PPCPs 的浓度如表 6 所示。

表 6：处理前、后典型 PPCPs 的浓度(ng/L)

PPCPs	布洛芬	双氯芬酸	安定	碘普罗胺	氨甲丙二酯	普里米酮	氯钡酸
处理前浓度	100	100	100	100	100	100	100
处理后浓度	6.9	7.9	9.4	9.6	8.9	6.3	7.9

实施例 7

待处理水体中，初始 TOC 值 2.05 mg/L，初始 pH 值 8.0。

处理方法与实施例 1 相比，区别仅在于：阳极为面积 20cm² 的 Pt 片电极，阴极为面积 20cm² 的炭黑-聚四氟乙烯电极。

经检测，处理前水体中布洛芬、双氯芬酸、安定、碘普罗胺、氨甲丙二酯、普里米酮、氯钡酸浓度均为 100ng/L；处理后的水体中 PPCPs 浓度均低于 5 ng/L。

实施例 8：

待处理水体中，初始 TOC 值 4.2 mg/L，初始 pH 值 8.0。

处理方法与实施例 7 相同。

经检测，处理前水体中布洛芬、双氯芬酸、安定、碘普罗胺、氨甲丙二酯、普里米酮、氯钡酸浓度均为 100ng/L；处理后的水体中 PPCPs 浓度均低于 10 ng/L。

实施例 9：

待处理水体中，初始 TOC 值 6.3 mg/L，初始 pH 值 8.0。

处理方法与实施例 7 相同。

经检测，处理前水体中布洛芬、双氯芬酸、安定、碘普罗胺、氨甲丙二酯、普里米酮、氯钡酸浓度均为 100ng/L；处理后的水体中 PPCPs 浓度均低于 10 ng/L。

实施例 10

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8mg/L，初始 pH 值 8.0。

处理方法与实施例 1 相比，区别仅在于：阳极为面积 20cm² 的钛镀钌铱电极(购自苏州市铂瑞工业材料科技有限公司)，阴极为面积 20cm² 的炭纸-聚四氟乙烯电极(购自上海河森电器有限公司)，电流密度为 5 mA/cm²。

经检测，处理前水体中布洛芬、双氯芬酸、安定、碘普罗胺、氨甲丙二酯、普里米酮、氯钡酸浓度均为 2ng/L；处理后的水体中检测不到 PPCPs；可见，本发明提供的方法可以高效、彻底地去除水体中的低浓度 PPCPs。

实施例 11：

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8mg/L，初始 pH 值 8.0。

处理方法与实施例 10 相同。

经检测，处理前后典型 PPCPs 的浓度如表 7 所示。

表 7：处理前、后典型 PPCPs 的浓度(ng/L)

PPCPs	布洛芬	双氯芬酸	安定	碘普罗胺	氨甲丙二酯	普里米酮	氯钡酸
处理前浓度	50	50	50	50	50	50	50
处理后浓度	1.4	1.8	2.3	2.4	2.1	1.3	1.9

实施例 12：

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8mg/L，初始 pH 值 8.0。

处理方法与实施例 10 相同。

经检测，处理前后典型 PPCPs 的浓度如表 8 所示。

表 8：处理前、后典型 PPCPs 的浓度(ng/L)

PPCPs	布洛芬	双氯芬酸	安定	碘普罗胺	氨甲丙二酯	普里米酮	氯钡酸
处理前浓度	10	10	10	10	10	10	10

处理后浓度	< 0.1	< 0.1	0.8	0.8	0.7	< 0.1	0.5
-------	-------	-------	-----	-----	-----	-------	-----

实施例 13：

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8mg/L，初始 pH 值 8.0。

处理方法与实施例 10 相同。

经检测，处理前水体中布洛芬、双氯芬酸、安定、碘普罗胺、氨甲丙二酯、普里米酮、氯钡酸浓度均为 100ng/L；处理后的水体中 PPCPs 浓度均低于 5 ng/L。

实施例 14

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8 mg/L，初始 pH 值 8.0。

处理方法与实施例 1 相比，区别仅在于：本实施例采用的阳极为面积 20cm² 的钛镀钎铈电极，阴极为面积 20cm² 的炭纸-聚四氟乙烯电极；O₃ 的通入质量与待处理地表水的体积之比为 1.8mg/L，阴、阳电极两端持续通有电流密度 3 mA/cm² 的直流电。

经检测，处理前后典型 PPCPs 的浓度如表 9 所示。

表 9：处理前、后典型 PPCPs 的浓度(ng/L)

PPCPs	布洛芬	双氯芬酸	安定	碘普罗胺	氨甲丙二酯	普里米酮	氯钡酸
处理前浓度	100	100	100	100	100	100	100
处理后浓度	7.4	7.8	9.6	9.7	8.9	7.1	8.1

实施例 15

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8 mg/L，初始 pH 值 8.0。

处理方法与实施例 1 相比，区别仅在于：本实施例采用的阳极为面积 20cm² 的钛镀钎铈电极，阴极为面积 20cm² 的炭纸-聚四氟乙烯电极；O₃ 的通入质量与待处理地表水的体积之比为 2.8mg/L，阴、阳电极两端持续通有电流密度 3 mA/cm² 的直流电。

经检测，处理前后典型 PPCPs 的浓度如表 10 所示。

表 10：处理前、后典型 PPCPs 的浓度(ng/L)

PPCPs	布洛芬	双氯芬酸	安定	碘普罗胺	氨甲丙二酯	普里米酮	氯钡酸
处理前浓度	100	100	100	100	100	100	100
处理后浓度	7.4	7.9	9.7	9.9	8.9	6.9	7.8

实施例 16

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8 mg/L，初始 pH 值 8.0。

处理方法与实施例 1 相比，区别仅在于：本实施例采用的阳极为面积 20cm^2 的钛镀钨铌电极，阴极为面积 20cm^2 的炭纸-聚四氟乙烯电极； O_3 的通入质量与待处理地表水的体积之比为 4.1mg/L，阴、阳电极两端持续通有电流密度 6 mA/cm^2 的直流电。

经检测，处理前后典型 PPCPs 的浓度如表 11 所示。

表 11：处理前、后典型 PPCPs 的浓度(ng/L)

PPCPs	布洛芬	双氯芬酸	安定	碘普罗胺	氨甲丙二酯	普里米酮	氯钡酸
处理前浓度	100	100	100	100	100	100	100
处理后浓度	< 0.1	< 0.1	4.5	4.8	3.7	< 0.1	2.9

实施例 17

待处理水体中，初始 TOC 值 2.8 mg/L，初始 pH 值 8.0。

处理方法与实施例 1 相比，区别仅在于：本实施例采用的阳极为面积 20cm^2 的钛镀钨铌电极，阴极为面积 20cm^2 的炭纸-聚四氟乙烯电极； O_3 的通入质量与待处理地表水的体积之比为 6.2mg/L，阴、阳电极两端持续通有电流密度 7 mA/cm^2 的直流电。

经检测，处理前后典型 PPCPs 的浓度如表 12 所示。

表 12：处理前、后典型 PPCPs 的浓度(ng/L)

PPCPs	布洛芬	双氯芬酸	安定	碘普罗胺	氨甲丙二酯	普里米酮	氯钡酸
处理前浓度	100	100	100	100	100	100	100
处理后浓度	< 0.1	< 0.1	4.3	4.7	3.9	< 0.1	3.1

以上实施例说明，本方法利用在线电化学法产生 H_2O_2 和 O_3 氧化协同作用对典型难降解 PPCPs 如布洛芬、双氯芬酸、普里米酮等进行处理。本方法的特色与优点在于，不需要投加化学药剂，因而不会产生二次污染，而且由于外加电场电压、电流密度低，不存在安全隐患，使该方法易于实际应用；此方法对 COD、氨氮具有很好的去除效果，并且它的成本较低，经济适用，是一个高效、快速去除低浓度 PPCPs 的方法。另外，反应装置的整体结构也具有有良好的稳定性。

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。

权利要求书

1、一种饮用水处理过程中去除 PPCPs 的方法，其特征在于，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、阳电极的臭氧接触塔，电极两端通直流电；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塔，水力停留时间为 10s~40min，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 0.1~10mg/L；

所述阴极端电流密度为 0.1~20 mA/cm²。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述PPCPs包括布洛芬、双氯芬酸、安定、碘普罗胺、氨甲丙二酯、普里米酮、氯钡酸中的一种或多种。

3、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述待处理水体为地表水或地下水；其中，PPCPs浓度0.01 ng/L~20 mg/L，TOC为0~10 mg/L，pH值为2~12，电导率大于300 μ S/m。

4、根据权利要求3所述的方法，其特征在于，所述待处理水体为地表水或地下水；其中，PPCPs浓度为2~100 ng/L，TOC为0~6.3mg/L，pH值为4.0~10.5，电导率大于300 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、钛镀钨铌电极、钛镀钨电极、钛镀铂电极、钛基镀铌电极、钛基镀铈电极、钛基镀二氧化铌电极、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 20cm^2 的 Pt 片电极或钛镀钨铌电极；所述阴极为面积 20cm^2 的炭纸-聚四氟乙烯电极、炭黑-聚四氟乙烯电极或石墨电极。

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、阳电极的臭氧接触塔，电极两端持续通直流电；通入混合气的同时，将含有 PPCPs 的待处理水体连续、匀速地注入所述臭氧接触塔，水力停留时间为 10~20min，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 1.8~6.2mg/L；

所述阳极为面积 20cm^2 的 Pt 片电极或钛镀钨铌电极，所述阴极为面积 20cm^2 的炭纸-聚四氟乙烯电极、炭黑-聚四氟乙烯电极或石墨电极；所述阴极端电流密度为 3~7 mA/cm^2 。

9、根据权利要求 1~7 任意一项所述的方法，其特征在于，所述混合气通入臭氧接触塔、电极两端通直流电、待处理水体注入臭氧接触塔、水体输出中的一种或多种操作，采用间歇运行方式。

10、权利要求1~9任意一项所述方法在生产饮用水中的应用。

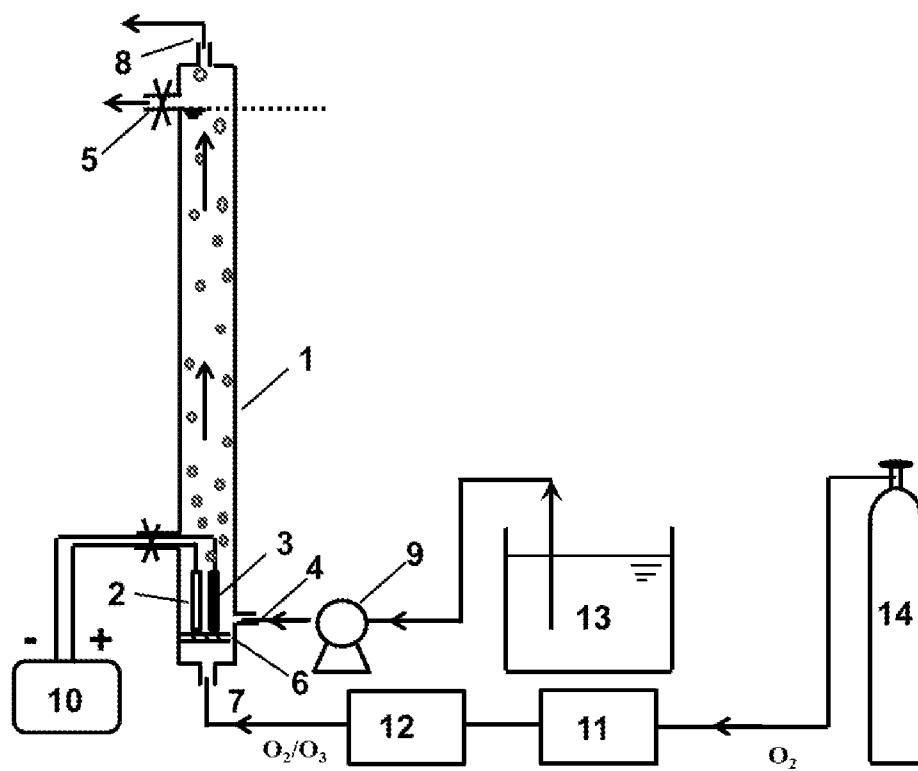


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/073757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/461 (2006.01) i; C02F 1/78 (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: ozone, electrode, electrolysis, drug, medicine, PPCPs, pharmaceuticals, personal care

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, and figure 1	1-10
PX	CN 104609532 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 13 May 2015 (13.05.2015), claims 1-10	1-10
A	CN 103739162 A (JIANGNAN UNIVERSITY), 23 April 2014 (23.04.2014), the whole document	1-10
A	CN 202880983 U (BEIJING XIAOQING ENVIRONMENTAL ENGINEERING CO., LTD.), 17 April 2013 (17.04.2013), the whole document	1-10
A	CN 104028281 A (BEIJING FORESTRY UNIVERSITY), 10 September 2014 (10.09.2014), the whole document	1-10
A	CN 102557252 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 11 July 2012 (11.07.2012), the whole document	1-10
A	KR 20100045828 A (ELCHEM TECH CO., LTD. et al.), 04 May 2010 (04.05.2010), the whole document	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 05 May 2016 (05.05.2016)	Date of mailing of the international search report 18 May 2016 (18.05.2016)
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 SUN, Zhenjun Telephone No.: (86-10) 62084781

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/085606

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Li, Xiang et al., "Degradation of the Anti-Inflammatory Drug Ibuprofen by Electro-Peroxone Process", WATER RESEARCH, vol. 63, 18 June 2014 (18.06.2014), ISSN: 0043-1354, chapters 2.2, 3.1 and 3.2, and figures 1-2 and 4-5	1-10
PX	CN 105152429 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 16 December 2015 (16.12.2015), claims 1-10, description, paragraph [0003], and figure 1	1-10

International application No.
PCT/CN2016/073757

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

A. 主题的分类 C02F 1/461(2006.01)i; C02F 1/78(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; EPDOC; CNPAT; CNKI: 臭氧, 电极, 药品, 药物, 个人护理品, ozone, electrode, electrolysis, drug, medicine, PPCPs, pharmaceuticals, personal care		
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, 附图1	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
A	CN 103739162 A (江南大学) 2014年 4月 23日 (2014 - 04 - 23) 全文	1-10
A	CN 202880983 U (北京晓清环保工程有限公司) 2013年 4月 17日 (2013 - 04 - 17) 全文	1-10
A	CN 104028281 A (北京林业大学) 2014年 9月 10日 (2014 - 09 - 10) 全文	1-10
A	CN 102557252 A (北京化工大学) 2012年 7月 11日 (2012 - 07 - 11) 全文	1-10
A	KR 20100045828 A (ELCHEM TECH CO LTD等) 2010年 5月 4日 (2010 - 05 - 04) 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 5月 5日		国际检索报告邮寄日期 2016年 5月 18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 孙振军 电话号码 (86-10)62084781

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
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2.2节, 3.1节和3.2节, 图1-2、4-5	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, 说明书【0003】段, 附图1	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/073757

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	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	202880983	U	2013年 4月 17日	无	
CN	104028281	A	2014年 9月 10日	无	
CN	102557252	A	2012年 7月 11日	CN 102557252	B 2014年 4月 16日
KR	20100045828	A	2010年 5月 4日	KR 101041513	Bl 2011年 6月 16日
CN	105152429	A	2015年 12月 16日	无	