

(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 11 月 30 日 (30.11.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/201795 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 1/30 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/087168
- (22) 国际申请日: 2016 年 6 月 25 日 (25.06.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610353807.2 2016年5月25日 (25.05.2016) CN
- (71) 申请人: 河南理工大学 (HENAN POLYTECHNIC UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国河南省焦作高新区世纪大道2001号, Henan 454003 (CN)。
- (72) 发明人: 邵超 (TAI, Chao); 中国河南省焦作高新区世纪大道2001号, Henan 454003 (CN)。 张少栋 (ZHANG, Shaodong); 中国河南省焦作高新区世纪大道2001号, Henan 454003 (CN)。

区世纪大道2001号, Henan 454003 (CN)。 赵同谦 (ZHAO, Tongqian); 中国河南省焦作高新区世纪大道2001号, Henan 454003 (CN)。 宋党育 (SONG, Dangyu); 中国河南省焦作高新区世纪大道2001号, Henan 454003 (CN)。 冯磊 (FENG, Lei); 中国河南省焦作高新区世纪大道2001号, Henan 454003 (CN)。 毛宇翔 (MAO, Yuxiang); 中国河南省焦作高新区世纪大道2001号, Henan 454003 (CN)。 齐永安 (QI, Yongan); 中国河南省焦作高新区世纪大道2001号, Henan 454003 (CN)。 张国成 (ZHANG, Guocheng); 中国河南省焦作高新区世纪大道2001号, Henan 454003 (CN)。 张立军 (ZHANG, Lijun); 中国河南省焦作高新区世纪大道2001号, Henan 454003 (CN)。 王娟 (WANG, Juan); 中国河南省焦作高新区世纪大道2001号, Henan 454003 (CN)。

(54) **Title:** APPLICATION OF ORGANIC MEMBRANE FOR GENERATING HYDROXYL RADICAL AND METHOD FOR REMOVING ORGANIC POLLUTANT FROM WATER

(54) 发明名称: 利用有机膜产生羟基自由基及去除水中有机污染物的方法

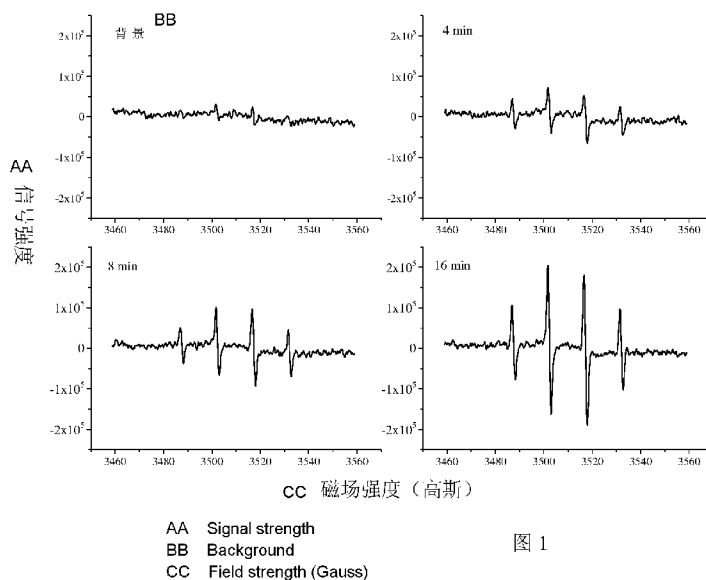


图 1

(57) **Abstract:** A method for applying an organic membrane for generating a hydroxyl radical. The method comprises: using a nitro-cellulose sheet as a photocatalytic material, placing the sheet in water, and exposing the sheet to natural sunlight or light from a sun lamp with a wavelength greater than 280 nm so as to produce the hydroxyl radical by means of a photochemical reaction on the surface of the sheet. The rate of hydroxyl radical generation can be realized by modulating a surface area of a film or an intensity of the light. The invention further discloses a method for using an organic film for generating a hydroxyl radical so as to remove organic pollutants from water. The hydroxyl radical produced using the method can effectively remove common organic pollutants such as phenol, bisphenol A, thiamphenicol, and the like from water. The method for generating the hydroxyl radical is simple, economic, and highly effective.

(74) 代理人: 北京律谱知识产权代理事务所 (普通合伙) 等(BEIJING LEAPIP INTELLECTUAL AGENT OFFICE et al.); 中国北京市西城区西直门外大街18号金贸大厦B座308, Beijing 100044 (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)。

根据细则4.17的声明:

— 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))。

The method does not require introduction of a hydroxyl radical precursor and the hydroxyl radical is generated on a surface of a solid film, and thus does not generate secondary pollution. The method can be used in the field of wastewater treatment.

(57) 摘要: 一种利用有机膜产生羟基自由基的方法, 该方法采用硝酸纤维素片状材料为光催化材料, 将其置于水中, 以太阳或者波长大于280nm的太阳灯为光源进行光照, 使其发生表面光化学反应产生羟基自由基, 羟基自由基的产生速率可以通过调节膜表面积和光强来实现。还公开了一种利用有机膜产生羟基自由基去除水中有机污染物的方法, 该方法产生的羟基自由基可以很好的去除水中的苯酚、双酚A和甲砒霉素等典型的有机污染物。这种产生羟基自由基的方法简单、经济、高效, 且不需要在水溶液中引入任何羟基自由基前驱体, 羟基自由基产生在固相膜表面, 不会带来二次污染, 可应用于废水处理等领域。

利用有机膜产生羟基自由基及去除水中有机污染物的方法

相关申请

本申请主张于 2016 年 5 月 25 日提交的、名称为“利用有机膜产生羟基自由基及
5 去除水中有机污染物的方法”的中国发明专利申请：2016103538072 的优先权。

技术领域

本申请属于光化学技术和污水处理领域，具体涉及一种利用有机膜产生羟基自由基及去除水中有机污染物的方法。

10

背景技术

羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 是活性氧自由基的一种，具有极强的氧化性，氧化还原电位 2.80 V，仅次于氟原子，能够与绝大多数的无机物或者有机物以扩散控制的速率进行反应，反应速率常数一般大于 $10^8 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。在环境科学领域，羟基自由基则被用于
15 有机污染物的降解处理，是高级氧化过程废水处理工艺的最重要的活性中间体。

产生羟基自由基的方法较多，大致可以分为化学催化、臭氧/双氧水光解、光催化、电催化以及射线法等。化学催化法一般采用 Fenton 反应，用铁离子催化双氧水分解产生羟基自由基，该方法简单易行，较为廉价，但较大规模应用时会产生大量的含铁淤泥，为后续处理带来不便；臭氧和双氧水在紫外光的作用下发生光解，可产生
20 羟基自由基，但需要加入羟基自由基前驱体臭氧和双氧水，副反应较多；采用半导体二氧化钛颗粒等作为催化剂光催化产生羟基自由基，需保证催化剂处于悬浮状态，而且光催化同时还需要分离光催化剂，连续操作性差，并且溶解氧对二氧化钛光催化产生羟基自由基具有较大影响；电催化产生羟基自由基的方法对水中的溶解氧以及其催化成分要求较高，并且电流效率较低；射线法则存在成本较高、对人体危害较大的问题。
25 题。

因此，目前所通常采用的羟基自由基的几种产生方法要么具有较多副反应，要么操作性差效率低下，要么对环境或人体具有较大危害，所以，现有的产生羟基自由基的方法均存在其各自的问题，难以推广应用。

发明内容

鉴于前述提到的现有技术所存在的缺陷，本发明的目的是提供一种新的产生羟基自由基的方法以及利用所产生的羟基自由基进行有机污染物处理的方法。本发明希望该方法具有可调控、成本低、工艺简单、易于操作、不会带来二次污染等优点，可以很好的去除水中的苯酚、双酚 A 和甲砒霉素等典型的有机污染物。

具体而言，本发明提供了一种利用有机膜产生羟基自由基的方法，其特征是，所述方法包括：

- 1)、制备硝酸纤维素片状材料；
- 10 2)、将所述硝酸纤维素片状材料置于水溶液中；
- 3)、以所述硝酸纤维素片状材料为光催化材料，通过波长大于 280 nm 的光对所述硝酸纤维素片状材料的表面进行照射，使所述硝酸纤维素片状材料发生膜表面光化学反应产生羟基自由基。

优选地，在对所述硝酸纤维素片状材料进行照射时，所用的光源为太阳光或者波长大于 280 nm 的太阳灯。

优选地，所述硝酸纤维素片状材料为硝酸纤维素膜。

优选地，对所述硝酸纤维素片状材料的表面进行照射的时间大于等于 60 分钟。

优选地，所述方法还包括通过调节膜表面积和光强来调节羟基自由基的产生速率。

另一方面，本发明提供一种利用有机膜产生羟基自由基去除水中有机污染物的方法，其特征在于，所述方法包括：

- 1)、制备硝酸纤维素片状材料；
- 2)、将所述硝酸纤维素片状材料置于含水和有机污染物的液体中；
- 25 3)、以所述硝酸纤维素片状材料为光催化材料，通过波长大于 280 nm

的光对所述硝酸纤维素片状材料的表面进行照射，使所述硝酸纤维素片状材料发生膜表面光化学反应产生羟基自由基；

4)、利用所产生的羟基自由基对液体中的有机污染物进行氧化分解。

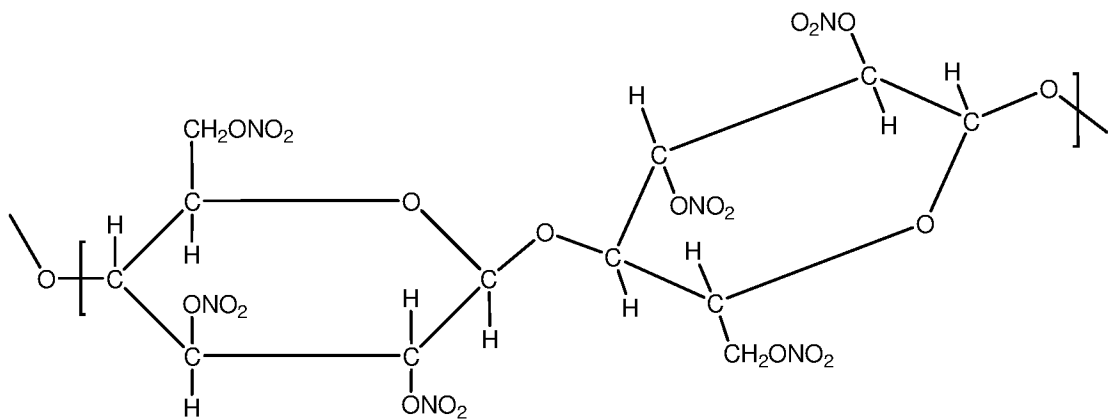
优选地，所述方法用于去除水中的苯酚、双酚 A 和甲砒霉素。

5 优选地，在对所述硝酸纤维素片状材料进行照射时，所用的光源为太阳光或者波长大于 280 nm 的太阳灯。

优选地，对所述硝酸纤维素片状材料的表面进行照射的时间大于等于 60 分钟。

10 优选地，所述方法还包括通过调节膜表面积和光强来调节羟基自由基的产生速率。

本发明中所提到的硝酸纤维素的分子结构式为：



15 综上，本发明提供的产生羟基自由基的方法是采用硝酸纤维素膜为光催化材料，将硝酸纤维素膜置于水或水溶液中，以太阳或者波长大于 280 nm 的太阳灯为光源进行光照，使硝酸纤维素膜发生膜表面光化学反应产生羟基自由基，羟基自由基的产生速率可以通过调节膜表面积和光强来实现，产生的羟基自由基可以很好的去除水中的苯酚、双酚 A 和甲砒霉素等典型的有机污染物。

硝酸纤维素价廉物美，广泛应用于油墨、皮革、塑料制品等领域。

20 硝酸纤维素是微孔滤膜的主要材料，成膜工艺十分成熟。本发明则是发

现了硝酸纤维素光照下可以产生羟基自由基，将之作为光催化材料，在波长大于 280 nm 的光辐射下，产生羟基自由基，对有机污染物具有很好的去除作用，有望应用到水处理领域。

5 申请人发现，利用 UVB 对硝酸纤维素膜光催化产生羟基自由基的效果与其他波长相比优势极其明显，约为 UVA 作用的 8 倍，因此，优选地，利用 UVB 光谱区间的光对硝酸纤维素膜进行照射。优选地，照明光源的波长选为 300-320nm。

在另一种优选实现方式中，硝酸纤维素膜制成表面呈正弦波形状的波浪状。申请人发现，这种结构的硝酸纤维素膜的光照利用率明显高于普通的平整的硝酸纤维素膜也高于其他形状的纤维素膜。

本发明的有益效果是：

1. 在本发明的方法中，羟基自由基产生在硝酸纤维素膜表面，便于回收再利用，解决了颗粒催化剂的回收难的问题，并且本发明的方法可以稳定、连续和匀速产生羟基自由基，实现了羟基自由基的可控生成。
- 15 2. 本发明的方法不需要引入任何羟基自由基前驱体，避免了二次污染。
3. 由于波长大于 280 nm 的紫外区光辐射可使硝酸纤维素膜产生羟基自由基，可以直接利用太阳光，降低了水处理成本。
4. 由于采用硝酸纤维素膜，克服了颗粒催化剂的相互遮光问题，可以
20 通过调节膜面积的方法调节羟基自由基的产生速率。
5. 与目前所采用的二氧化钛催化剂相比，硝酸纤维素价格低廉，易于大规模推广应用。

附图说明

25 图 1 为硝酸纤维素膜表面光催化产生羟基自由基的 ESR 定性分析结

果；

图 2 为不同膜面积下羟基自由基的时间-浓度曲线；

图 3 为硝酸纤维素膜水解生成硝酸根和亚硝酸根的时间-浓度曲线；

图 4 为亚硝酸根、硝酸根水溶液和硝酸纤维素膜光照下羟基自由基
5 生成的对比结果；

图 5 为通氮、通氧以及对照实验条件下硝酸纤维素膜表面光催化产生羟基自由基情况；

图 6 为硝酸纤维素膜重复利用时，不同重复次数情况下羟基自由基产生的时间-浓度曲线；

10 图 7 为光谱区间 (A)、光强 (B)、pH (C) 和温度 (D) 对羟基自由基产生的影响

图 8 为太阳灯下硝酸纤维素膜光催化去除水中苯酚、双酚 A 和甲砒霉素时，三者浓度随时间的变化关系；

图 9 为太阳光下硝酸纤维素膜光催化去除水中苯酚、双酚 A 和甲砒
15 霉素时，三者浓度随时间的变化关系。

具体实施方式

下述实施例是对于发明内容的进一步说明以作为对本发明技术内容的阐释，但本发明的实质内容并不限于下述实施例所述，本领域的普通技术人员可以且应当知晓任何基于本发明实质精神的简单变化或替换均
20 应属于本发明所要求的保护范围。

实施例 1

在本实施例中，进行硝酸纤维素膜表面光催化产生羟基自由基的 ESR 定性分析。

将硝酸纤维素膜切割为长 2 cm、宽 0.1 cm 的条状，塞入石英样品管，
25 吸入 100 mM 的甲基吡啶 N-氧化物 (dimethyl pyridine N-oxide, 简称

DMPO) 后, 进行原位电子自旋共振谱分析检测。在 180 W 太阳灯光照的情况下, 实时监测羟基自由基的生成情况。结果如图 1 所示, 在未光照时, 背景信号基本为一平线, 光照 4 min、8 min 和 16 min 时, 能够观察到羟基自由基与 DMPO 加合物的特征信号, 出现 4 个峰, 峰高比值为 1: 2: 2: 1, 超精细分裂常数 $a_H=a_N=14.9$ 高斯, 随光照时间增加, 峰高线性增加, 确认硝酸纤维素膜表面光催化可以产生羟基自由基, 羟基自由基产生量与光照时间呈线性增加关系。

在本实施例中羟基自由基的测定采用 DMPO 捕获后、通过电子自旋共振 (electron spin resonance, ESR) 的方法进行测定。电子自旋共振实验装置由 ESR (德国 Bruker EMX-plus 10/12) 波谱仪和太阳灯 (美国 Megra, 180 W) 组成, ESR 实验参数如下: 微波频率 9.8527 GHz; 微波功率 20 mW; 扫描范围 3459~3559 G; 扫描步长 1 G。

实施例 2 (不同膜面积下羟基自由基的生成情况)

在 100 mL 烧杯中, 加入 50 mL 10 mM 苯溶液, 放入直径为 47 mm (ϕ 47 mm) 的整张、二分之一张、四分之一张和八分之一张的硝酸纤维素膜片, 并使膜片静止在烧杯底, 置于 180 W 太阳灯下照射, 硝酸纤维素膜光照形成的羟基自由基与苯反应生成苯酚。每隔 20 min 取样, 通过高效液相色谱分析溶液中苯酚浓度的变化情况, 反映羟基自由基的生成情况。结果如图 2 所示, 可以看出, 羟基自由基的产生量随硝酸纤维素膜面积增加基本呈线性关系, 表明硝酸纤维素膜光照可以定量稳定的产生羟基自由基。为了更加明确自由基的产生原因, 发明人对纤维素和乙酸纤维素膜进行了同样的实验。而纤维素和乙酸纤维素膜在同样的光照条件下则没有发现苯酚的生成, 说明硝酸纤维素膜光催化羟基自由基的产生与硝酸纤维素膜中的硝基具有密切关系。

实施例 3 (溶液相硝酸根和亚硝酸根光照产生羟基自由基的排除)

硝酸纤维素膜从化学结构上讲是纤维素的硝酸酯，可能发生水解产生硝酸根或亚硝酸根，目前不能排除后两者在光照下也可以产生羟基自由基。为排除上述可能，进行了硝酸纤维素膜的水解实验。将一张 ϕ 47 mm 的硝酸纤维素膜置于纯水中，于 35 °C 下进行水解，采用离子色谱对水解产生的硝酸根和亚硝酸根进行测定，并与空白和标准进行比对，结果如图 3 所示。可以看出，硝酸纤维素膜在水中只能发生轻微水解；与标准进行比对，经过 2 小时的水解，溶液中只有 0.8 μ M 的亚硝酸根和 2.3 μ M 的硝酸根生成。考察了相同条件下 0.8 μ M 的亚硝酸根和 2.3 μ M 的硝酸根水溶液光照下羟基自由基的生成情况，并与硝酸纤维素膜光照羟基自由基生成进行对比，结果如图 4 所示。可以看出，硝酸纤维素膜光照羟基自由基的生成主要产生于膜表面，而溶液相中水解产生的硝酸根和亚硝酸根基本不起作用。

实施例 4（通氮通氧情况下硝酸纤维素膜表面光催化产生羟基自由基）

用事先通氮、通氧 30min 的超纯水分别在通氮和通氧的情况下配置 10 mM 苯溶液，分别在 100 mL 烧杯中，加入 50 mL 上述苯溶液，放入 ϕ 47 mm 的硝酸纤维素膜片一张，并使膜片静止在烧杯底，分别在通氮、通氧的条件下置于 180 W 太阳灯下照射，硝酸纤维素膜光照形成的羟基自由基与苯反应生成苯酚。每隔 20 min 取样，通过高效液相色谱分析溶液中苯酚浓度的变化情况，反映羟基自由基的生成情况，并与不通气条件下的羟基自由基生成情况进行比较。结果如图 5 所示，可以看出，通氮和通氧对硝酸纤维素膜光催化产生羟基自由基没有影响，说明羟基自由基是由硝酸纤维素膜表面直接产生，与溶液中的氧没有关系，硝酸纤维素膜产生羟基自由基不需要任何前驱体。

实施例 5（硝酸纤维素膜重复利用情况下产生羟基自由基）

在 100 mL 烧杯中，加入 50 mL 10 mM 苯溶液，放入 ϕ 47 mm 的硝酸纤维素膜片一张，并使膜片静止在烧杯底，置于 180 W 太阳灯下照射，硝酸纤维素膜光照形成的羟基自由基与苯反应生成苯酚。每隔 20 min 取样，通过高效液相色谱分析溶液中苯酚浓度的变化情况。每两小时将烧杯中的苯溶液更换为未经光照的新鲜 10 mM 苯溶液，并充分洗涤硝酸纤维素膜和烧杯。重复上次步骤，以考察硝酸纤维素重复光照产生羟基自由基的活性是否下降。结果如图 6 所示，可以看出即使经过 20 次的重复使用，硝酸纤维素膜光照产生羟基自由基的活性仍未有明显下降。

实施例 6

如图 7 所示，在灯高度：12 cm；温度：35 °C；pH 7 的条件下，采用不同的滤光膜分别过滤太阳灯光中的 UVA (320 ~ 400 nm)、UVB (280 ~ 400 nm)，考察了不同光谱区间对羟基自由基生成的影响（图 7A），可以看出，硝酸纤维素膜光催化产生羟基自由基的有效光谱区间为 UVA 和 UVB，UVB 产生羟基自由基的能力要强于 UVA，而可见光区则基本不起作用。

在光谱为：UVA + UVB + Vis；温度：35 °C；pH 7 的条件下，通过调节太阳灯的照射高度调节光强，考察了照射高度分别在 12、14、16 和 18 cm 条件下光强（光通量分别为 1730、1450、1113 和 886 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ）对羟基自由基生成的影响（图 7B），可以看出，硝酸纤维素膜光催化产生羟基自由基随光强的增加而增加。

在光谱为：UVA + UVB + Vis；灯高度：12 cm；温度 35 °C 的条件下，用 0.1 M 磷酸和 0.1M NaOH 调节酸度考察了不同酸度条件下对羟基自由基生成的影响（图 7C），可以看出在 pH 4 ~ 8 的范围内，酸度对硝酸纤维素膜光催化产生羟基自由基影响很小。

在光谱为：UVA + UVB + Vis；灯高度：12 cm；pH 7 的情况下，考

察了不同温度对羟基自由基生成的影响（图 7D），可以看出，温度越高，越有利于硝酸纤维素膜光催化产生羟基自由基。综上所述，硝酸纤维素膜光催化产生羟基自由基起主要作用的光谱区间是 UVB；在 pH 4~8 的范围内酸度对羟基自由基产生影响较小；温度越高，光强越强，越有利于羟基自由基的产生。

实施例 2~6 中，羟基自由基的测定方法是利用羟基自由基与苯反应生成苯酚，以反映羟基自由基的生成情况。苯酚采用高效液相色谱（美国安捷伦 1200）进行测定，所用分离柱为 Zorbax SB-C18(150 mm × 4.6 mm, 5 μm)；检测器为荧光检测器，激发波长和发射波长分别为 260 和 310 nm；流动相为 40%乙腈水溶液（v/v），用盐酸调节 pH 为 2~3 左右，流动相流速为 1 ml/min。

实施例 7（太阳灯和太阳光下硝酸纤维素膜催化对水中有机污染物的去除）

在 100 mL 烧杯中，分别加入 50 mL 50 μM 的苯酚、双酚 A 和甲砒霉素水溶液，放入 φ 47 mm 的硝酸纤维素膜片一张，并使膜片静止在烧杯底，置于 180 W 太阳灯下照射。每隔 20 min 取样，通过高效液相色谱分析溶液中苯酚、双酚 A 和甲砒霉素浓度的变化情况；在同样的实验条件下，在太阳光下进行相同的实验，结果分别如图 8 和图 9 所示，可以看出，无论是在太阳灯下或者太阳光下，硝酸纤维素膜光照均可很好的去除苯酚、双酚 A 和甲砒霉素。但在没有光照或者光照下溶液中有羟基自由基清除剂异丙醇（10 mM）存在的情况下，均未发现苯酚、双酚 A 和甲砒霉素有任何的去除。以上结果说明，硝酸纤维素膜光催化去除水中的有机污染物的活性物种为羟基自由基。

在一种优选实现方式中，对硝酸纤维素膜的光照时间大于等于 60 分钟，申请人发现，若对硝酸纤维素膜进行持续光照，则在 60 分钟之后羟

基自由基的产生速率约为 60 分钟内羟基自由基产生速率的 3 倍，而如果中间停止后再继续光照，则羟基自由基的产生速率又恢复到正常速率。

在另一种优选实现方式中，在进行光照之前，对硝酸纤维素膜和污水进行预热，35 °C 时羟基自由基的产生速率约为 20 °C 的 2 倍。

5 在第三种优选方式中，膜面积越大，羟基自由基产生速率越快，因此要得到提高污染物处理效果，应尽可能的提高膜与污水的接触面积。

虽然上面结合本发明的优选实施例对本发明的原理进行了详细的描述，本领域技术人员应该理解，上述实施例仅仅是对本发明的示意性实现方式的解释，并非对本发明包含范围的限定。实施例中的细节并不构成对本发明范围的限制，在不背离本发明的精神和范围的情况下，任何
10 基于本发明技术方案的等效变换、简单替换等显而易见的改变，均落在本发明保护范围之内。

权 利 要 求

1、一种利用有机膜产生羟基自由基的方法，其特征是，所述方法包括：

5 1)、制备硝酸纤维素片状材料；

2)、将所述硝酸纤维素片状材料置于水溶液中；

3)、以所述硝酸纤维素片状材料为光催化材料，通过波长大于 280 nm 的光对所述硝酸纤维素片状材料的表面进行照射，使所述硝酸纤维素片状材料发生膜表面光化学反应产生羟基自由基。

10 2、根据权利要求 1 所述的利用有机膜产生羟基自由基的方法，其特征在于，在对所述硝酸纤维素片状材料进行照射时，所用的光源为太阳光或者波长大于 280 nm 的太阳灯。

3、根据权利要求 1 所述的利用有机膜产生羟基自由基的方法，其特征在于，所述硝酸纤维素片状材料为硝酸纤维素膜。

15 4、根据权利要求 1 所述的利用有机膜产生羟基自由基的方法，其特征在于，对所述硝酸纤维素片状材料的表面进行照射的时间大于等于 60 分钟。

5、根据权利要求 1 所述的利用有机膜产生羟基自由基的方法，其特征在于，所述方法还包括通过调节膜表面积和光强来调节羟基自由基的
20 产生速率。

6、一种利用有机膜产生羟基自由基去除水中有机污染物的方法，其特征在于，所述方法包括：

1)、制备硝酸纤维素片状材料；

2)、将所述硝酸纤维素片状材料置于含水和有机污染物的液体中；

25 3)、以所述硝酸纤维素片状材料为光催化材料，通过波长大于 280 nm

的光对所述硝酸纤维素片状材料的表面进行照射，使所述硝酸纤维素片状材料发生膜表面光化学反应产生羟基自由基；

4)、利用所产生的羟基自由基对液体中的有机污染物进行氧化分解。

7、根据权利要求 6 所述的利用有机膜产生羟基自由基去除水中有机污染物的方法，其特征在于，所述方法用于去除水中的苯酚、双酚 A 和甲砒霉素。

8、根据权利要求 6 所述的利用有机膜产生羟基自由基去除水中有机污染物的方法，其特征在于，在对所述硝酸纤维素片状材料进行照射时，所用的光源为太阳光或者波长大于 280 nm 的太阳灯。

10 9、根据权利要求 6 所述的利用有机膜产生羟基自由基去除水中有机污染物的方法，其特征在于，对所述硝酸纤维素片状材料的表面进行照射的时间大于等于 60 分钟。

15 10、根据权利要求 6 所述的利用有机膜产生羟基自由基去除水中有机污染物的方法，其特征在于，所述方法还包括通过调节膜表面积和光强来调节羟基自由基的产生速率。

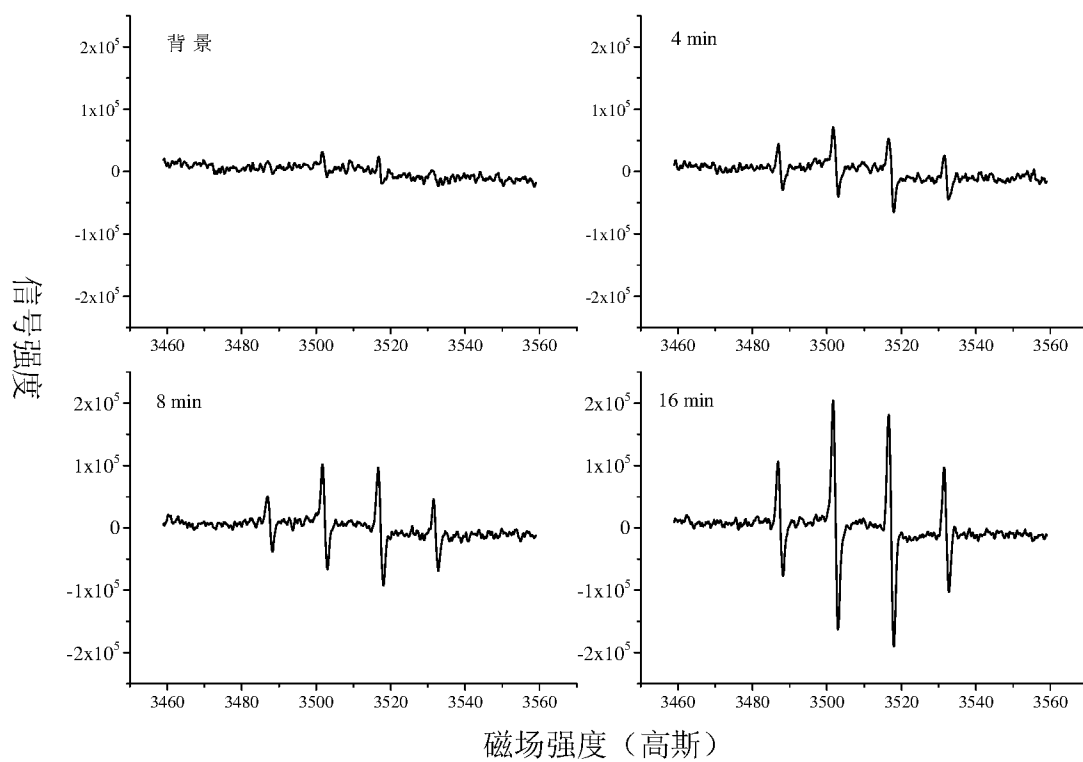


图 1

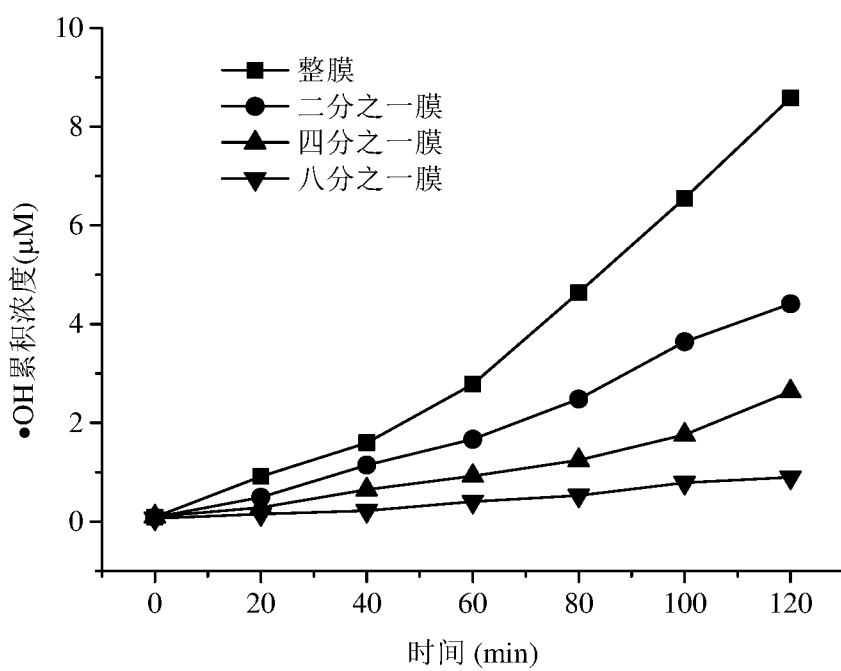


图 2

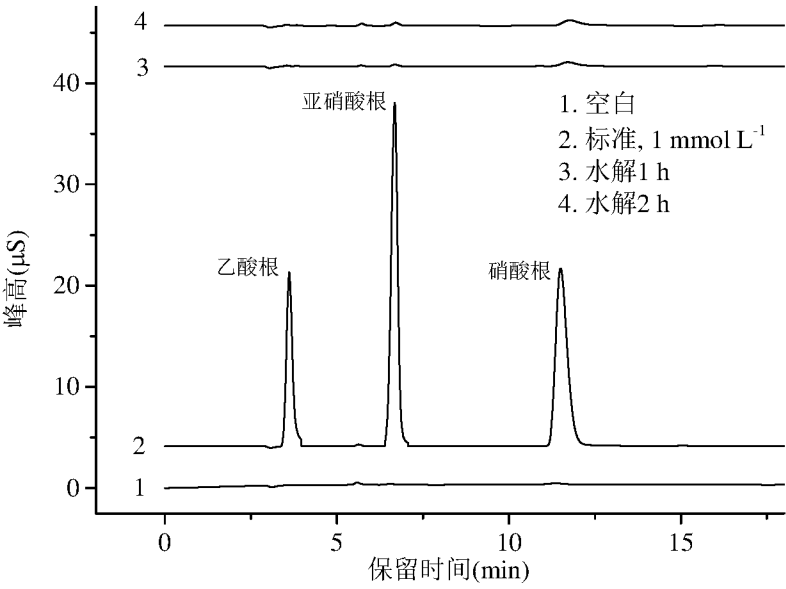


图 3

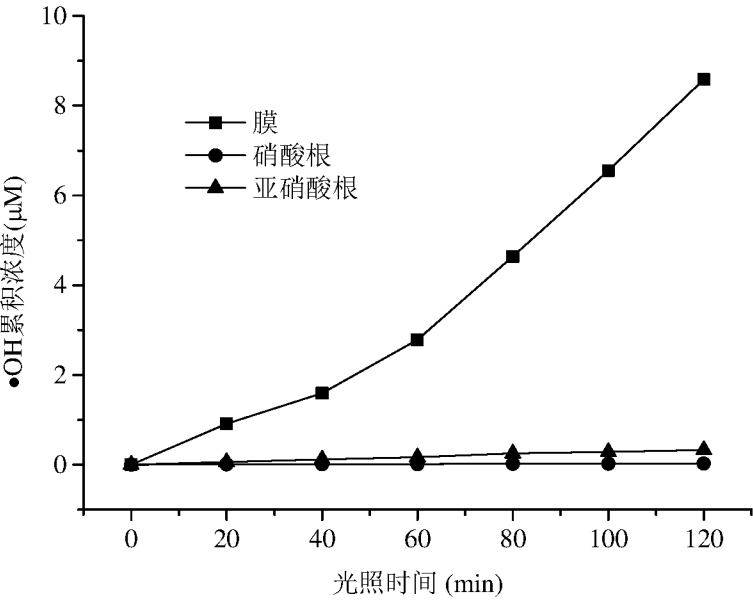


图 4

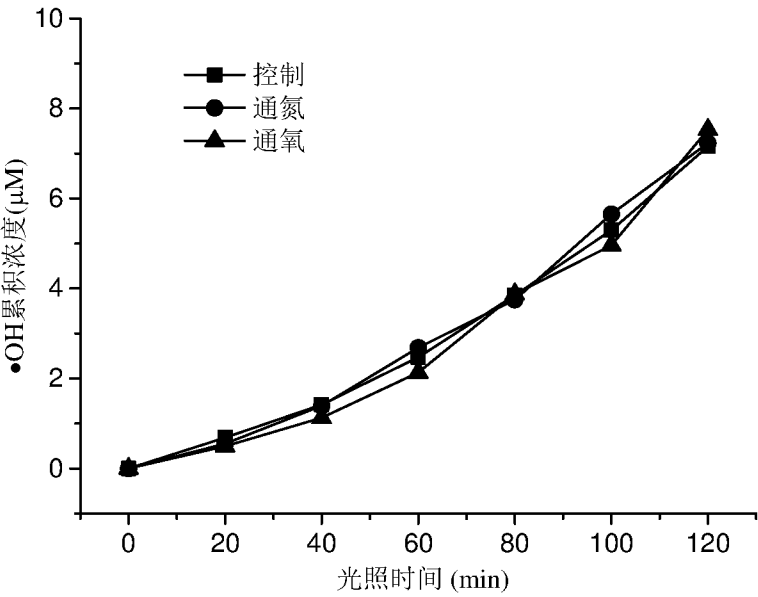


图 5

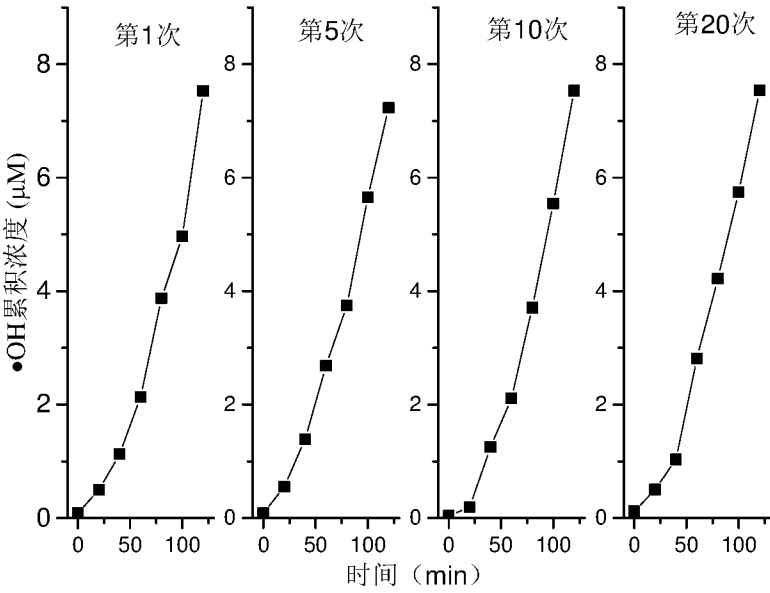


图 6

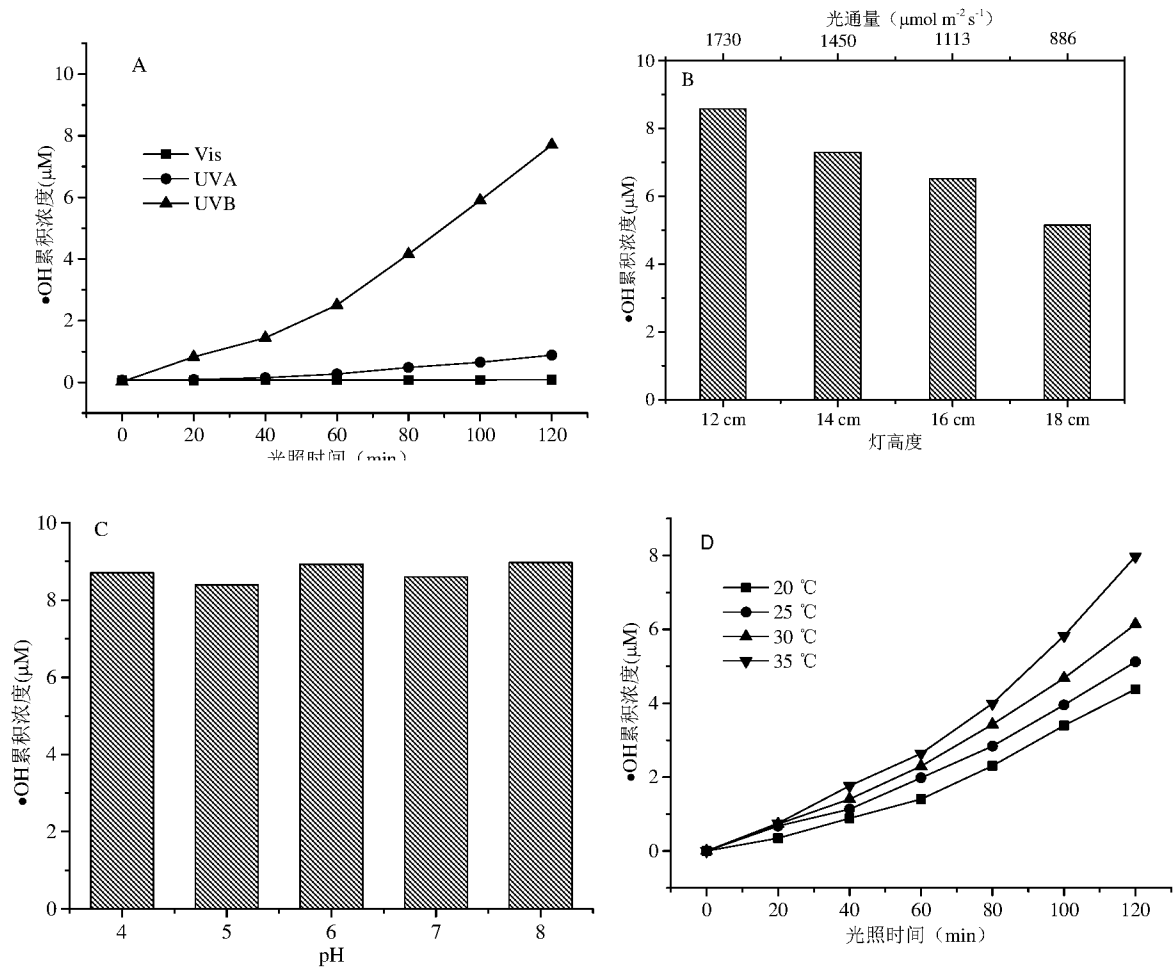


图 7

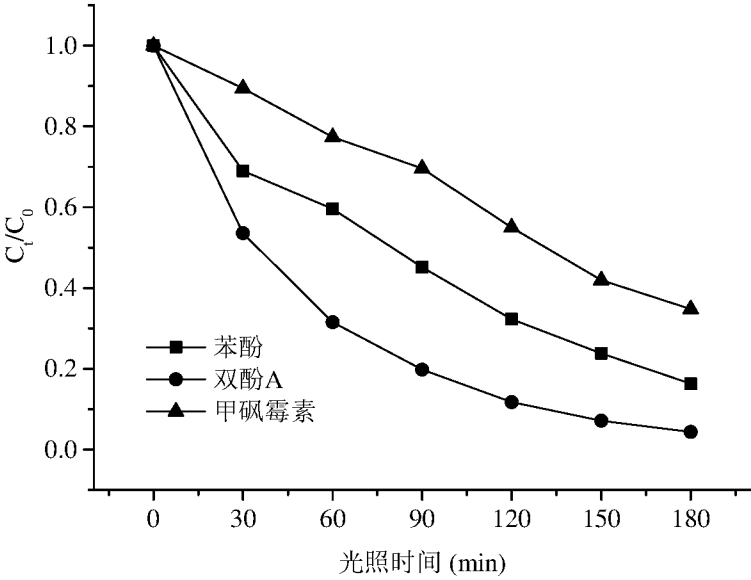


图 8

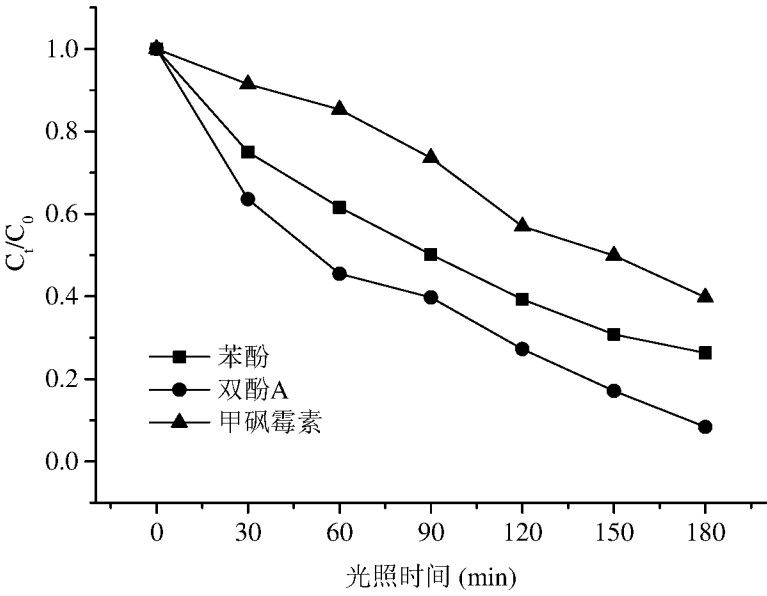


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/087168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/30 (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: nitrocellulose, cellulose nitrate, hydroxyl radical, photocatalysis

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102101708 A (RESEARCH CENTRE FOR ECO-ENVIRONMENTAL SCIENCES, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 22 June 2011 (22.06.2011), the whole document	1-10
A	CN 104016511 A (ENVIRONMENTAL PROTECTION RESEARCH INSTITUTE OF LIGHT INDUSTRY), 03 September 2014 (03.09.2014), claims 1-9, and figure 1	1-10
A	CN 104045124 A (JINING UNIVERSITY), 17 September 2014 (17.09.2014), the whole document	1-10
A	US 8038938 B2 (UNIV CATOLICA DE LA SANTISIMA CONCEPCION), 18 October 2011 (18.10.2011), the whole document	1-10
A	CN 101863548 A (CHINA UNIVERSITY OF GEOSCIENCES, BEIJING), 20 October 2010 (20.10.2010), the whole document	1-10
A	CN 105465898 A (INSTITUTE OF URBAN ENVIRONMENT, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 06 April 2016 (06.04.2016), 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 23 February 2017 (23.02.2017)	Date of mailing of the international search report 02 March 2017 (02.03.2017)
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 SUN, Zhenjun Telephone No.: (86-10) 62084781

International application No.
PCT/CN2016/087168

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

A. 主题的分类 C02F 1/30 (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: 硝酸纤维素, 光催化, 羟基自由基, nitrocellulose, cellulose nitrate, hydroxyl radical, photocatalysis																							
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 102101708 A (中国科学院生态环境研究中心) 2011年 6月 22日 (2011 - 06 - 22) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104016511 A (轻工业环境保护研究所) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 权利要求1-9, 附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104045124 A (济宁学院) 2014年 9月 17日 (2014 - 09 - 17) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 8038938 B2 (UNIV CATOLICA DE LA SANTISIMA CONCEPCION) 2011年 10月 18日 (2011 - 10 - 18) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101863548 A (中国地质大学北京) 2010年 10月 20日 (2010 - 10 - 20) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105465898 A (中国科学院城市环境研究所) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 全文</td> <td>1-10</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 102101708 A (中国科学院生态环境研究中心) 2011年 6月 22日 (2011 - 06 - 22) 全文	1-10	A	CN 104016511 A (轻工业环境保护研究所) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 权利要求1-9, 附图1	1-10	A	CN 104045124 A (济宁学院) 2014年 9月 17日 (2014 - 09 - 17) 全文	1-10	A	US 8038938 B2 (UNIV CATOLICA DE LA SANTISIMA CONCEPCION) 2011年 10月 18日 (2011 - 10 - 18) 全文	1-10	A	CN 101863548 A (中国地质大学北京) 2010年 10月 20日 (2010 - 10 - 20) 全文	1-10	A	CN 105465898 A (中国科学院城市环境研究所) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	CN 102101708 A (中国科学院生态环境研究中心) 2011年 6月 22日 (2011 - 06 - 22) 全文	1-10																					
A	CN 104016511 A (轻工业环境保护研究所) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 权利要求1-9, 附图1	1-10																					
A	CN 104045124 A (济宁学院) 2014年 9月 17日 (2014 - 09 - 17) 全文	1-10																					
A	US 8038938 B2 (UNIV CATOLICA DE LA SANTISIMA CONCEPCION) 2011年 10月 18日 (2011 - 10 - 18) 全文	1-10																					
A	CN 101863548 A (中国地质大学北京) 2010年 10月 20日 (2010 - 10 - 20) 全文	1-10																					
A	CN 105465898 A (中国科学院城市环境研究所) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 全文	1-10																					
☐ 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 2月 23日		国际检索报告邮寄日期 2017年 3月 2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 (86-10) 62084781																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/087168

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	102101708	A	2011年 6月 22日	无	
CN	104016511	A	2014年 9月 3日	无	
CN	104045124	A	2014年 9月 17日	CN 104045124 B	2016年 8月 24日
US	8038938	B2	2011年 10月 18日	US 2008179178 A1	2008年 7月 31日
CN	101863548	A	2010年 10月 20日	无	
CN	105465898	A	2016年 4月 6日	无	