

(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
2012 年 3 月 1 日 (01.03.2012)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2012/024911 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 20/34 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01) C02F 101/14 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/070799

(22) 国际申请日: 2011 年 1 月 30 日 (30.01.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201010264606.8 2010 年 8 月 27 日 (27.08.2010) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 江苏永冠给排水设备有限公司 (JIANGSU YONGGUAN WATER AND WASTEWATER EQUIPMENT CO., LTD) [CN/CN]; 中国江苏省徐州市铜山经济开发区永冠路 6 号, Jiangsu 221116 (CN)。中国矿业大学 (CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国江苏省徐州市大学路, Jiangsu 221116 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 刘泽山 (LIU, Zeshan) [CN/CN]; 中国江苏省徐州市铜山经济开发区永冠路 6 号, Jiangsu 221116 (CN)。冯莉 (FENG, Li)

[CN/CN]; 中国江苏省徐州市大学路中国矿业大学, Jiangsu 221116 (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: METHOD FOR REGENERATING FILTER MATERIAL USED IN REMOVING FLUORINE FROM DRINKING WATER

(54) 发明名称: 一种饮用水除氟滤料的再生方法

(57) Abstract: A method for regenerating filter material used in removing fluorine from drinking water is provided. The method comprises subjecting the granular filter material of hydroxyapatite saturated with fluoride ion to alternate thermal regeneration treatment and mechanical attrition treatment, wherein the mechanical attrition treatment will be carried out when the regeneration efficiency becomes lower after a plurality of thermal regeneration treatment, so that the fresh surface of the hydroxyapatite granules is exposed for further recovery of fluorine removal capability. The method has high regeneration efficiency and can be performed conveniently, and the regenerated filter material has long term stability.

(57) 摘要:

一种饮用水除氟滤料的再生方法, 该方法包括对被氟离子饱和的羟基磷灰石粒状滤料进行交替的热再生处理和机械磨损处理, 其中在经过多次热再生处理后, 再生率较低时采用机械磨损处理, 使得羟基磷灰石小球的新鲜表面暴露, 进一步恢复除氟能力。该方法具有高的再生效率高并且操作简便, 再生的除氟滤料具有长期稳定性。

WO 2012/024911 A1

说明书

发明名称：一种饮用水除氟滤料的再生方法

技术领域

- [1] 本发明涉及一种饮用水处理技术，尤其适用于粒状羟基磷灰石的饮用水除氟滤料的再生方法。

背景技术

- [2] 饮用高氟水造成的氟中毒是涉及世界范围的地方病，轻者引起氟斑牙，重者会引起氟骨症，造成骨质疏松、骨变形，甚至瘫痪，丧失劳动能力。中国是世界上氟中毒最严重的国家之一，除上海市外，遍布全国各省，主要分布在经济相对落后的农村和牧区，目前因高氟水源中毒的病村人口高达8141万。《全国农村饮水安全工程“十一五”规划》决定到2015年基本解决3亿多农村人口的饮水安全问题。
- [3] 目前，国内外通用除氟技术主要采用吸附法，而吸附剂的再生问题是影响吸附材料能否用于除氟滤料的关键因素之一。羟基磷灰石（HAP）作为饮用水除氟滤料正在逐渐被人们所认识和接受，其传统的再生方法主要是用0.25%～1%的NaOH溶液作为再生剂，再生后用盐酸或硫酸溶液中和，该法再生效率低，对设备有腐蚀作用，影响了羟基磷灰石降氟剂的推广和应用。应波，李新云，丛正茂在“饮水降氟材料—羟基磷灰石的再生方法的研究”（卫生研究, 2002, 31(02): 83-84）一文中报道了羟基磷灰石的NaOH再生法与表面涂层再生法的再生效果比较，结果表明，用表面涂层再生法对饱和的羟基磷灰石进行再生处理，其再生效率可达46%—64%，与传统的NaOH再生法相比，再生效率提高了2倍以上。但涂层再生法需要将已被氟离子饱和的HAP放回到由一定浓度Ca²⁺和H₂PO₃⁻组成的溶液中，并调整溶液pH值为3左右，在其表面重新反应生成一层新的羟基磷灰石，以恢复其除氟能力。对于广大农村地区来说，这种操作相对复杂，反应条件不易控制，从而容易造成再生效率难以保证。
- [4] 由于除氟滤料的使用寿命都较短，在除氟滤料不能再生时，需要整体更换滤料，更换过程非常麻烦，是导致很多除氟设备不能长期使用的一个重要原因。

对发明的公开

技术问题

- [5] 本发明的目的是提供一种饮用水除氟滤料的再生方法，通过热再生和机械磨损的耦合，实现羟基磷灰石滤料再生高效率、滤料无需更换、使用方便、方法简单易行、快捷。

技术解决方案

- [6] 本发明的再生方法如下：
- a、采用热再生处理：对已被氟离子饱和的羟基磷灰石粒状滤料在水中加热，持续一段时间，即可重新使用至再次被氟离子饱和；
 - b、对再次被氟离子饱和的粒状羟基磷灰石滤料再次进行热再生处理；
 - c、重复步骤b，进行多次热再生处理，直至羟基磷灰石的再生率低于20%；
 - d、采用机械磨损再生处理：使再生率低于20%的被氟离子饱和的羟基磷灰石粒状滤料在除氟装置内，通过水流使得除氟滤料运动磨损，磨去羟基磷灰石的外层，露出新鲜表面，恢复羟基磷灰石的除氟能力，补充相应磨损量的新滤料即可重新使用；
 - e、之后再使用热再生处理的方法，重复步骤c和d，循环使用热再生处理多次，机械磨损再生1次，即可实现除氟滤料的重复利用；通过热再生处理与机械磨损再生处理交替使用，达到滤料再生效率和循环使用次数的最大化。
- [7] 所述滤料在水中加热的温度为50～100°，持续时间为0.5～5小时；所述重复使用热再生处理的次数约为5次。

有益效果

- [8] 本发明的再生方法，通过对被氟离子饱和的羟基磷灰石粒状滤料的热再生处理和机械磨损的交替处理，达到再生效率和重复使用次数的极大化，实现羟基磷灰石滤料的再生高效率。经过多次热再生处理后，再生率较低时采用机械磨损处理，从而使得羟基磷灰石小球的新鲜表面暴露，除氟能力得以恢复，并根据磨损量添加新料，保证除氟能力，而不是等到滤料除氟性能实效后全部更新。
- 主要优点在于：

- 1、除氟滤料再生效率高：单次再生效率大于50%～80%；

2、除氟滤料在运行过程中不断更新，除氟性能长期稳定。

3、再生方法简单易行。

本发明的实施方式

[9] 实施例一、

[10] a、首先采用热再生处理：利用加热的方式，提供除氟滤料以能量，使已被氟离子饱和的羟基磷灰石获得能量后，羟基磷灰石表面的氟离子向内部迁移，表面的活性位置空出来，除氟能力得以恢复；通过装放除氟滤料的容器，对已被氟离子饱和的粒状滤料在水中加热至95°，持续0.5h后，即可继续使用；

[11] 依据是：假如在容器中放入一定质量（m）的再生除氟粒状滤料，向内加入含氟水，含氟水的体积(v)为将再生除氟滤料完全浸泡为准，然后振荡容器，使再生除氟滤料达到吸附氟离子饱和后，采用氟离子电极测试水中含氟离子的浓度（按照GB7484-87水质-氟化物的测定方法-离子选择电极法），利用公式 $Q = V \cdot (C_0 - C) / m$ 计算出再生除氟容量，用再生除氟容量除以再生前的除氟滤料的除氟容量，得出再生率为50%；

[12] 式中Q为再生除氟容量mg/g，Co为原水中氟离子的浓度mg/L，C为再生除氟滤料饱和吸附之后水中氟离子的浓度mg/L，V为水样体积L，m为除氟粒状滤料的质量g。

[13] b、使用一段时间后，将再次被氟离子饱和的粒状羟基磷灰石滤料加热至95°，持续0.5h后即可继续使用，用上述同样的方法可测出此时的再生率为40%；

[14] c、重复步骤b的过程，热再生5次后，需进行机械磨损再生处理，此时测出的再生率降到19%；

[15] d、机械磨损再生处理：通过水流使得除氟滤料在除氟装置内运动，造成已被氟离子饱和的粒状羟基磷灰石的机械磨损；从而使得羟基磷灰石小球的新鲜表面暴露，除氟能力得以恢复；用与步骤b同样的方法测定此时再生率达80%；将磨损后的粒状滤料过滤、洗涤，然后将滤液蒸发、称重，得到粒状滤料的磨损量，一般一次磨损量约为投药量的10%，补充相应磨损量的新滤料；

[16] e、之后再使用热再生处理的方法，重复步骤c和d，循环使用热再生处理约5次后，机械磨损再生1次，即可实现除氟滤料的重复利用；通过热再生处理与机械

磨损再生处理交替使用，达到滤料再生效率和循环使用次数的最大化。

- [17] 实施例二、与实施例一基本相同，相同部分略，不同部分如下：
- [18] a、首先采用热再生处理：对已被氟离子饱和的粒状滤料在水中加热至50°，持续5h后即可继续使用，此时测出的再生率为55%；
- [19] b、使用一段时间后，将再次被氟离子饱和的粒状羟基磷灰石滤料加热至50°，持续5h后即可继续使用，此时测出的再生率为45%；
- [20] c、重复步骤b的过程，热再生5次后，需进行机械磨损再生处理，此时测出的再生率降到18%；
- [21] d、机械磨损再生处理：测定此时再生率达80%；磨损量约为投药量的10%，补充相应磨损量的新滤料；
- [22] e、之后再使用热再生处理的方法，重复步骤c和d，循环使用热再生处理约5次后，机械磨损再生1次，即可实现除氟滤料的重复利用。
- [23] 实施例三、与实施例一基本相同，相同部分略，不同部分如下：
- [24] a、首先采用热再生处理：对已被氟离子饱和的粒状滤料在水中加热至70°，持续3h后即可继续使用，此时测出的再生率为65%；
- [25] b、使用一段时间后，将再次被氟离子饱和的粒状羟基磷灰石滤料加热至70°，持续3h，此时测出的再生率为55%；
- [26] c、重复步骤c的过程，热再生5次后，需进行机械磨损再生处理，此时测出的再生率降到19%；
- [27] d、机械磨损再生处理：测定此时再生率达80%；磨损量约为投药量的10%，补充相应磨损量的新滤料；
- [28] e、之后再使用热再生处理的方法，重复步骤c和d，循环使用热再生处理约5次后，机械磨损再生1次，即可实现除氟滤料的重复利用。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种饮用水除氟滤料的再生方法，其特征在于：
- a、采用热再生处理：对已被氟离子饱和的羟基磷灰石粒状滤料在水中加热，持续一段时间，即可重新使用至再次被氟离子饱和；
 - b、对再次被氟离子饱和的粒状羟基磷灰石滤料再次进行热再生处理；
 - c、重复步骤b，进行多次热再生处理，直至羟基磷灰石的再生率低于20%；
 - d、采用机械磨损再生处理：使再生率低于20%的被氟离子饱和的羟基磷灰石粒状滤料在除氟装置内，通过水流使得除氟滤料运动磨损，磨去羟基磷灰石的外层，露出新鲜表面，恢复羟基磷灰石的除氟能力，补充相应磨损量的新滤料即可重新使用；
 - e、之后再使用热再生处理的方法，重复步骤c和d，循环使用热再生处理多次，机械磨损再生1次，即可实现除氟滤料的重复利用；通过热再生处理与机械磨损再生处理交替使用，达到滤料再生效率和循环使用次数的最大化。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种饮用水除氟滤料的再生方法，其特征在于：所述滤料在水中加热的温度为50~100°，持续时间为0.5~5小时。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的一种饮用水除氟滤料的再生方法，其特征在于：所述重复使用热再生处理的次数约为5次。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/070799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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: B01J, 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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, Elsevier Science Direct, ACS: hydroxyapatite?, hydroxy apatite, HAP, AP, apatite?,
absorb+, fluoride, fluorine, mill+, wear+, grind+, defluori+, regenerat+, reactivate+, recover+, +thermal, LIU Zeshan,
FENG Li

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN101912773A(JIANGSU YONGGUAN WATER AND WASTEWATER EQUIPMENT CO LTD et al) 15 Dec. 2010 (15.12.2010) claims 1-3	1-3
A	CN1616145A (LI, Shuwei)18 May 2005 (18.05.2005) whole document	1-3
A	CN1039567A (UNIV BEIJING TECHNOLOGY et al) 14 Feb. 1990(14.02.1990) whole document	1-3
A	CN101773817A (XIAMEN LVBANG FILM TECHNOLOGY CO LTD) 14 Jul. 2010 (14.07.2010) whole document	1-3
A	JP2006242921A (PENTAX CORP) 14 Sep. 2006 (14.09.2006) whole document	1-3

☒ 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 25 Apr. 2011 (25.04.2011)	Date of mailing of the international search report 09 Jun. 2011 (09.06.2011)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer WANG, Xutao Telephone No. (86-10)62084761

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/070799

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US2006207940A1 (PENTAX CORP et al) 21 Sep. 2006 (21.09.2006) whole document	1-3
A	YING Bo et al, Study on the Regeneration Methods of the Synthetic Hydroxyapatite as a Material for Defluoridation of Drinking Water. Journal of Hygiene Research. Apr. 2002, Vol.31, No.2, pages 83-84, ISSN 1000-8020	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2011/070799

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101912773A	15.12.2010	None	
CN1616145A	18.05.2005	None	
CN1039567A	14.02.1990	CN1012726B	05.06.1991
CN101773817A	14.07.2010	None	
JP2006242921A	14.09.2006	None	
US2006207940A1	21.09.2006	JP2006239660A	14.09.2006
		US7837872B2	23.11.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/070799

CONTINUATION OF SECOND SHEET A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J20/34 (2006.01)i

B01J20/04 (2006.01)i

C02F1/28 (2006.01)i

C02F101/14 (2006.01)i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/070799**A. 主题的分类**

见附加页

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)

IPC: B01J, 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))

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, Elsevier Science Direct, ACS: 磷灰石, 羟基磷灰石, 吸附, 脱, 氟, F, 研, 碾, 磨, 再生, 再活化, 恢复, 复活, 热, 刘泽山, 冯莉, hydroxyapatite?, hydroxy apatite, HAP, AP, apatite?, absor+, fluoride, fluorine, mill+, wear+, grind+, defluori+, regenerat+, reactivate+, recover+, +thermal, LIU Zeshan, FENG Li

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
P, X	CN101912773A (江苏永冠给排水设备有限公司等) 15.12 月 2010 (15.12.2010) 权利要求 1-3	1-3
A	CN1616145A (李书伟) 18.5 月 2005 (18.05.2005) 全文	1-3
A	CN1039567A (北京工业大学等) 14.2 月 1990 (14.02.1990) 全文	1-3
A	CN101773817A (厦门绿邦膜技术有限公司) 14.7 月 2010 (14.07.2010) 全文	1-3
A	JP2006242921A (PENTAX CORP) 14.9 月 2006 (14.09.2006) 全文	1-3
A	US2006207940A1 (PENTAX CORP 等) 21.9 月 2006 (21.09.2006) 全文	1-3
A	应波 等, 饮水降氟材料-羟基磷灰石再生方法的研究, 卫生研究, 4 月 2002, 第 31 卷, 第 2 期, 83-84 页, ISSN 1000-8020	1-3

☐ 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

25.4 月 2011 (25.04.2011)

国际检索报告邮寄日期

09.6 月 2011 (09.06.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局
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

王旭涛电话号码: (86-10) **62084761**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/070799

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101912773A	15.12.2010	无	
CN1616145A	18.05.2005	无	
CN1039567A	14.02.1990	CN1012726B	05.06.1991
CN101773817A	14.07.2010	无	
JP2006242921A	14.09.2006	无	
US2006207940A1	21.09.2006	JP2006239660A	14.09.2006
		US7837872B2	23.11.2010

续：第 2 页 A. 主题的分类

B01J20/34 (2006.01)i

B01J20/04 (2006.01)i

C02F1/28 (2006.01)i

C02F101/14 (2006.01)i