

基于专利信息的电解锰渣资源化利用研究

何欢聚, 季淑娟

(北京科技大学图书馆, 北京 100083)

摘要: 采用 LexisNexis PatentStrategies 专利分析软件对国内外电解锰渣资源化利用相关专利进行了统计分析。从相关专利的申请年度趋势、专利申请地区、法律状态、技术构成、高强度专利挖掘等角度, 对电解锰渣资源化利用技术的发展现状及趋势、主要申请人竞争力、细分技术领域专利布局、研发热点等进行了深入分析, 详细阐述和解析电解锰渣资源化利用的发展趋势、应用方法和研究方向, 为后续电解锰渣资源化利用技术研究提供数据支持。

关键词: 电解锰渣; 资源化; 利用; 专利信息

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.06.002

中图分类号: TD989; X781.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 06-0007-06

锰矿资源是我国国民经济建设的重要战略物资, 目前我国已成为全球最大的电解锰生产国、消费国、出口国^[1]。我国锰生产主要以电解工艺为主^[2]。电解锰渣是湿法电解金属锰工艺产生的废渣, 由于电解锰渣中含有大量的可溶性锰、氨氮、砷、汞等复合污染物, 被认为是电解锰行业排量最大、最危险的污染源。据统计, 我国年排放锰渣近千万吨, 存量高达八千万吨, 锰渣数量巨大^[3]。现阶段锰渣采用专用尾渣库堆放的方式处理, 堆放消耗大面积土地的同时, 还造成了严重的环境污染问题^[4]。随着国家对环境问题的重视和新环保法的实施, 最大程度地降低锰渣带来的各种危害, 对锰渣的综合治理和利用亟需解决。

针对电解锰渣的处理, 学者及科研人员已进行了大量研究。从专利角度对电解锰渣资源化利用技术进行全面准确的分析尚未见报道。因此, 笔者力图通过对国内外电解锰渣资源化利用技术领域的专利进行包括申请量总体趋势、国内外分布、专利法律状态分布、专利申请人和技术领域等方面的分析, 详细阐述和解析电解锰渣资源化利用的发展趋

势、应用方法和研究方向, 为后续研究提供参考。

1 数据来源

本文以国家知识产权局的专利检索及分析系统和 LexisNexis (律商联讯) 公司代理的 PatentStrategies 系统作为数据来源。LexisNexis PatentStrategies 专利分析软件包含了 102 个专利局、100 多个数据来源并及时更新, 将全球近 9000 万件专利与财务、诉讼、市场和关键业务数据相关联, 为使用者勾画了完整的知识产权全景分析。

本文利用主题检索的方法, 选用关键词: electrolytic, electrolysis, manganese residue, manganese slag, manganese residue, manganese waste residue, manganese extraction residue, slag containing manganese, manganese metal residue, comprehensive utilization, innocent treatment 等在专利标题、摘要、权利要求项中检索, 得到申请公开的专利 179 件 (这里申请专利量包括同族专利的申请), 专利申请授权情况见表 1。

收稿日期: 2018-08-14

基金项目: Balis 联合信息咨询中心资助项目 (BGT2016050)

作者简介: 何欢聚(1984-), 女, 馆员, 硕士研究生, 研究方向为专利情报分析。

通讯作者: 季淑娟(1963-), 女, 研究馆员, 博士, 研究方向为科技资源管理。

表 1 专利申请量及构成分布 / 件

Table 1 Patent application quantity and composition distribution

类 型	国 内			国 外			小 计		
	申请	授权	有效	申请	授权	有效	申请	授权	有效
发明 专利量	168	70	57	10	4	0	178	74	57
实用新型 专利量	1	1	0	0	0	0	1	1	0
专利 总量	169	71	57	10	4	0	179	75	57

2 电解锰渣资源化利用专利情报分析

2.1 专利申请量的年度趋势分析

对专利的年度申请量进行分析, 可以了解该技术的发展 and 变化情况。

电解锰渣资源化利用领域中, 申请量总体偏低, 首件专利出现于 1958 年, 由英国联合碳化物公司申请的名为《锰电解制备电池材料的改进》的专利, 该件专利已于 1978 年专利权届满失效^[5]。1958~2008 年仅出现零星的专利申请, 2009~2016 年申请量呈起伏中增长趋势, 并在 2016 达到一个小高峰, 由于专利申请有 18 个月公开滞后问题, 所以 2017 年的申请有一部分尚未公开, 所以这年的数据不能反映真正的专利申请量。现阶段的专利主要由中国申请, 这是因为中国锰矿资源丰富, 电解金属锰年产量占全球总量的 98%, 年锰渣排放量高达 800 万吨左右, 锰渣堆积带来一系列的环境问题, 中国亟需解决电解锰渣资源化利用的问题, 近年对电解锰渣资源化利用技术的研究更加深入, 相关专利申请量快速增加。

2.2 专利申请地区分布

专利申请地区 (Source Jurisdiction) 可以体现专利权人需要在哪些国家或地区保护该发明, 这一参数也反映了该发明未来可能的实施国家或地区, 对以后对该领域的专利进行合理的战略布局提供了宝贵的依据。

电解锰渣资源化利用专利申请分布中国 (169 项)、日本 (5 项)、英国 (1 项) 4 个国家和地区。其中一项关于利用电解锰渣制备锰肥料的日本专利申请^[6], 先后在南斯拉夫、欧洲 (指定缔约国: 爱尔兰、西班牙、希腊)、美国、澳大利亚进行同族

专利申请布局, 这些专利族目前均已失效。

另一项关于利用电解锰渣制备水泥的专利技术^[7], 于 1996 年在日本提出申请, 2006 年申请被驳回; 后于 1997 年在美国提出专利申请, 2002 年被授予专利权, 2011 年因未缴纳维持费而导致专利权终止^[8]。申请的国外专利见表 2。

表 2 国外专利申请

Table 2 List of foreign patent applications

公开号	名称	同族专利	技术主题	法律状态
JPH10152354A	Method for treating manganese slag	US5916362A	制备水泥	驳回
JP2012219316A	Method for treating manganese ore extraction residue		制备锰铁合金	专利申请的视为撤回
JPS644630A	Plastic additive and its preparation		生产增塑剂	专利权届满失效
JPS61164657A	Recovery of valuables from manganese extraction residue		回收锰	专利权届满失效
JPH0826865 A	Manganic fertilizer	CN1120033A; ZA9406083B; EP0684219A1; AU6899094A; US5749935A	制备锰肥料	专利权届满失效
GB848374 A	Improvements in the production of cell feed solutions for the electrowinning of manganese		制备电池材料	专利权届满失效

2.3 专利法律状态分布

表 3 为电解锰渣资源化利用技术专利法律状态汇总表。

表 3 法律状态汇总

Table 3 Summary of legal status

类 型	国 内			国 外			小 计		
	在审	失效	有效	在审	失效	有效	在审	失效	有效
发明 专利量	59	51	57	0	10	0	59	61	57
实用新型 专利量	0	1	0	0	0	0	0	1	0
专利总量	59	52	57	0	10	0	59	62	57

(单位: 件)

注: ①有效专利指截至检索日得到的已授权且仍处于维持状态, 没有因为放弃、届满、未缴费等而失去权利。

②在审专利: 是指已经公开, 进入或未进入实质审查, 截至到检索日期为止, 尚未获得授权, 也未主动撤回、视为撤回或被驳回生效的专利申请, 一般为发明专利申请, 这些申请后续可能获得授权。

③本表中构成是指国内外的构成, 即国内外量占对应小计量的比例。

从表 3 可以看出, 179 件专利中, 处于在审状态的发明专利申请 59 件, 占 33%; 由于各种原因

无效的专利 62 件，占 34.6%。国外 10 件相关专利全部处于失效状态，除专利保护到期正常终止外，可能有相当一部分专利未到保护期限提前放弃，或者专利权被宣告无效，也可能是发明专利申请最终未能授权。

2.4 专利申请人分析

2.4.1 主要申请人排名

从 1958 到 2017 年有 83 名申请人申请相关专利（考虑了共同申请人的情况及同一公司不同的书写形式）。申请量前 20 名的申请人除日本企业 Nichijiyuu Res Centerkk 外，其余 19 名申请人均为国内的高校、科研院所和企业。从专利申请量来看，申请量在 8 件以上的申请人为 5 人，共计申请专利 36 件；专利申请量 2~4 件之间的申请人为 16 人，共计申请专利 45 件。

2.4.2 主要申请人竞争力分析

利用 Lexisnexis patentstrategies 特有的竞争力气泡图分析方法对全球专利进行分析。将检索得到电解锰渣资源化利用相关领域专利进行专利权人 (Organization) 的统计，并对统计所得的专利权人进行竞争力分析，可以得到：

(1) 电解锰渣资源化利用领域专利主要以中国的专利权人为主，如：中南大学、中国环境科学研究院、铜仁学院、重庆大学和贵州省建筑材料科学研究设计院等。

(2) 通过全球的竞争力分析可知，在该技术领域，目前的研发主力以高校或研究所为主力，公司在其中的研发并不多。由此可以推测，该领域相关技术目前产业化的程度并不高；高校或研究所如能抓住核心专利，注意专利保护和专利权的维护，并继续相关领域的技术研发，扩大技术保护范围，可进行产学研合作，实现科技成果的转移转化和专利技术的市场价值。

2.5 主要技术领域分析

专利中具有国际专利分类 (IPC) 号项，该分类号是目前国际通用的专利文献分类和检索工具。每个专利都至少对应一个 IPC 分类号，它们能够反映出专利的核心内容和主题。

表 4 从 IPC 分类号的角度对技术进行了划分，反映出不同 IPC 分类号下的电解锰渣资源化利用技术领域。通过分析电解锰渣资源化利用领域专利主要 IPC 技术分布情况，可以了解该技术领域的主要技术构成，科研人员可以依据这些信息，了解该技术领域的主要技术发展情况、研究热点和研究重点，进而制定规划未来的发展方向和研究方案。

表 4 电解锰渣资源化利用技术的专利申请重点技术领域分布

Table 4 Distribution of key technical areas of patent applications in the resource utilization of electrolytic manganese slag

序号	IPC 类别	专利数量	技术领域
1	C22B7	22	处理非矿石原材料（如废料）以生产有色金属或其化合物
2	C04B7	21	水硬性水泥
3	C04B28	18	含有无机黏结剂或含有无机与有机黏结剂反应产物的砂浆、混凝土或人造石的组合物，例如多元羧酸盐水泥
4	B09B3	10	固体废物的破坏或将固体废物转变为有用或无害的东西
5	C04B38	9	多孔的砂浆、混凝土、人造石或陶瓷制品；其制造方法
6	C04B33	8	黏土制品
7	C05G3	8	一种或多种肥料与无特殊肥效组分的混合物
8	C04B35	6	以成分为特征的陶瓷成型制品；陶瓷组合物；准备制造陶瓷制品的无机化合物的加工粉末
9	E04C1	6	建筑部件中的块状或其他形状的建筑构件
10	C01B17	5	硫；其化合物

通过表 4 分析可得，目前电解锰渣资源化利用技术主要涉及有色金属或其化合物的生产 (22 件)、水硬性水泥 (21 件)、砂浆、混凝土或人造石的组合物 (18 件)、固废无害化处理 (10 件) 等领域，其专利申请量均在 10 件以上；专利申请量均在 5-10 件之间的技术领域为多孔的砂浆、混凝土、人造石或陶瓷制品；黏土制品；肥料；以成分为特征的陶瓷成型制品、陶瓷组合物等。

2.6 高价值专利挖掘

核心专利的挖掘对于科研及专利分析来说非常重要。有学者认为，核心专利是在某一领域具有首创性的并以此为后续科技及产业化集聚的必不可少的专利^[9]。利用这些核心专利有助于了解行业技

术发展路线，识别专利保护壁垒和空白点。

Lexisnexis patentstrategies 具有独特的专利强度工具，能够挖掘核心专利。其采用的“专利强度”是与专利的权利要求数量、引用与被引用次数、同族专利数量、是否涉案、专利年龄等多个因素有关的综合指标。

将 179 件专利申请同族扩增之后再重，系统自动保留专利族中强度最高的专利，再将结果按照专利强度 (Patent Strength) 排序筛选，保留强度 ≥ 30 th 的高强度专利剩余 42 件，见图 1。

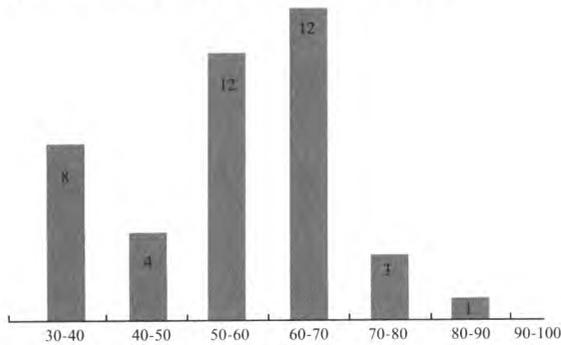


图 1 电解锰渣资源化利用专利强度 VS 专利数量

Fig .1 Strength VS Number of Patents in the resource utilization of electrolytic manganese slag

由图 1 可以看出，电解锰渣资源化利用技术领域专利强度 50 ~ 70 th 的专利共计 26 件，占该领域高价值专利 (42 件) 的 57.1%。70 th 以上的专利有 4 件。在 42 件高强度专利中，强度 60th 以上的专利有 18 件。

电解锰渣资源化利用技术研究可以分为以下几个方面：利用电解锰渣制备建筑材料；利用电解锰渣制备肥料；回收可溶性锰；综合利用，例如利用电解锰渣先回收锰，再回收铵盐、镁盐，最后锰渣可全利用于建筑水泥材料；无害化处理锰渣，例如直接在压滤板框内无害化处理电解锰渣等。

电解锰渣资源化利用的研究中，利用锰渣制备建筑材料的相关专利最多，是目前的研究热点，相关专利共计 75 件。其中，锰渣制备砖 (免烧砖、烧结砖、蒸压砖) 的相关专利 29 件；利用锰渣生产水泥、陶瓷的专利也较多，共计 22 件；锰渣用于制备混凝土的相关专利 5 件；从锰渣中回收锰的相关专利 23 件；锰渣制备肥料的相关专利共 18 件；研究锰渣综合利用方法的专利 17 件；研究锰渣无

害化处理方法的相关专利 15 件；锰渣其他用途专利 14 件。

电解锰渣资源化利用技术的集中在建筑材料、锰肥、回收锰和制备其他物质四个方向，下面将分别介绍上述 4 个应用方向的高价值专利，揭示技术发展路径，以预判未来技术发展方向：

(1) 建筑材料

在电解锰渣制备建筑材料这一细分应用领域颇为广泛，研究初期主要是通过电解锰渣制备水泥和 / 或用于生产水泥的胶凝材料。其中，《利用电解锰渣生产生态型胶凝材料的方法》为吉首市大力建材有限责任公司申请的专利，该发明为国内较早提出利用电解锰渣生产生态型胶凝材料^[10]，被引证 12 次。专利被引证数上看，专利被引证次数越多就意味着该专利的价值度越高。有分析人员指出：当一件专利被引用次数超过 10 次时，在某一段时段内被引用的次数与它技术重要性专业排名高度相关^[11]。因此，专利被大量的其他专利引证，一定程度上表明它们是影响力较大的专利，或具有更高的质量。由此可见，该专利对后续技术的影响较大，但该专利的存活期仅为 4 年，当前处于失效状态。2010 年中南大学申请的《一种改性锰渣 - 矿粉复合胶凝材料》专利，该专利将电解锰渣进行激活改性制成复合掺合料，再配入矿渣、熟料制备而成的复合胶凝材料^[12]，专利被后续专利引证次数较多，专利强度为 60 th 以上，于 2013 年获得授权，至今仍维持有效状态。

重庆大学申请的名为《利用电解锰渣生产类硫铝酸盐水泥及其制备方法》的专利中，指出现有技术存在的缺陷，如现有技术是将电解锰渣代替黏土生产普通硅酸盐水泥而非硫铝酸盐水泥，而国标规定普通硅酸盐水泥中硫含量 (以三氧化硫记) 不得大 3.5%；所用燃煤着火点高、挥发分少，不利于水泥煅烧；制备水泥时无突出的节能特点；电解锰渣掺量有限，不是大量消纳电解锰渣的有效方法，对解决其带来的环境污染问题贡献不大；电解锰渣的组成特点没能被充分考虑并加以利用等^[13]。针对现有技术存在的缺陷，该专利提供一种利用电解锰渣生产类硫铝酸盐水泥及其制备方法，具有原料来源广、水泥熟料的原料组分少、煅烧温度低、电解锰渣利用率高、适应性广等特点。该专利公开之

后,被后续8件专利引用,被引证专利的时间跨度为2010年至2016年,能够说明,该专利对后续技术有较为深远的影响。但该专利存活期仅为4年,当前处于失效状态。无效专利不受法律保护,任何企业和个人都可以免费借鉴。

随着市场需求的驱动和技术的发展,在利用锰渣制备水泥这一细分应用领域的发展方向转为利用电解锰渣制备生态水泥及中间物、包括免烧砖、复合保温砖、烧结砖、陶瓷砖、加气混凝土砖等新型的造砖材料、多孔陶瓷和发泡陶瓷等。贵州省建筑材料科学研究设计院申请的名为《一种电解锰渣砖及其制备方法》^[14]和《一种利用电解锰渣生产的加气混凝土以及制备方法》^[15]的专利,分别提供了比普通的粘砖强度高,容重小的电解锰渣砖,以及加气混凝土的制备方法,二者均为高价值专利,且均在授予专利权以后发生了专利申请权、专利权的转移。

(2) 锰肥

利用电解锰渣作为肥料的研究,相对于建筑材料较早。国内首例将电解锰渣灰加工成肥料的专利申请人为衢州市农业科学研究所,该专利申请^[16]于1991年提出,1997年专利权视为放弃。日本是最早利用锰渣制成锰质肥料的国家之一,1994年,日本重化学工业株式会社提出“锰质肥料(申请号:JP19940111458)”专利申请,该专利先后在南斯拉夫、欧洲(指定缔约国:爱尔兰、西班牙、希腊)、美国、澳大利亚进行同族专利申请布局,这些专利族目前均已失效。2012年,中南大学申请的名称为《一种锰渣复合肥及其制备方法》的专利,该专利通过将锰渣的肥质改性增效,制备一种抗板结、肥效持久的锰渣复合肥^[17]。专利强度挖掘结果显示其专利强度为70~80 th,被引5次,为高价值专利。当前,在利用电解锰渣制备肥料这一细分应用领域的研发方向为制备缓释肥和锰硅肥。

(3) 回收可溶性锰

在回收可溶性锰领域目前的研究多是对低品位锰矿石进行富集的方法来降低锰渣中的残留。铜仁学院利用微波,微波和超声波共同作用辅助提高锰渣中的锰。波鹰(厦门)科技有限公司利用电容吸附、电渗析技术和双膜法将低品位的锰矿中的锰进行富集。中国环境科学研究院和北京理工大学用

氧化硫杆菌、氧化亚铁硫杆菌或者二者串联对电解锰渣进行生物淋滤,溶出电解锰渣中锰。这一细分应用领域的研究目前获得授权的专利数量很少,专利强度普遍偏低,距离实际应用还有很多问题需要解决。

(4) 制备其他物质

采用电解锰渣资源化利用技术制备其他物质的研究相对于上述三个细分应用领域的研究较晚,技术主要集中在从电解锰渣中提取、回收、生产氨氮、硫酸、硫磺、稀有化学元素、红外辐射基料和铵根。

3 结 论

(1) 电解锰渣资源化利用领域中,申请量总体偏低,首件专利出现于1958年,由英国联合碳化物公司申请的名为《锰电解制备电池材料的改进》的专利,该件专利已于1978年专利权届满失效。在国家层面,专利主要由中国申请,占94%以上,国外专利申请总量为10件,均已失效。这与全球电解锰产业分布,以及我国电解锰渣堆积导致的迫切需要解决的环境问题的状况一致;在机构层面,目前的研发主力以高校或研究院所为申请主体,公司在其中的研发并不多,主要申请人有中南大学、中国环境科学研究院、铜仁学院、重庆大学和贵州省建筑材料科学研究设计院等。

(2) 从专利申请最集中的前10个IPC小类看,有色金属或其化合物的生产、水硬性水泥,含有无机黏结剂或含有无机与有机黏结剂反应产物的砂浆、混凝土或人造石的组合物是电解锰渣资源化利用专利申请的主要内容。从技术领域构成来看,电解锰渣资源化利用技术的集中在建筑材料、锰肥、回收锰和制备其他物质等方向。

(3) 利用锰渣制备建筑材料的相关专利最多,是目前的研究热点,相关共计75件,由传统水泥发展到制备生态水泥,进而制备新型的造砖材料如免烧砖、复合保温砖、烧结砖、陶瓷砖、加气混凝土砖等。

(4) 利用电解锰渣作为肥料的研究,相对于建筑材料较早。当前,在利用电解锰渣制备肥料这一细分应用领域的研发方向为制备缓释肥和硅肥。

(5) 在回收可溶性锰领域的研究多是对低品

位锰矿石进行富集的方法来降低锰渣中的残留,目前获得授权的专利数量很少,专利强度普遍偏低,距离实际应用还有很多问题需要解决。

(6) 采用电解锰渣资源化利用技术制备其他物质的研究相对于上述三个细分应用领域较晚,技术主要集中在从电解锰渣中提取、回收、生产氨氮、硫酸、硫磺、稀有化学元素、红外辐射基料和铵根。

参考文献:

- [1] 杜兵. 电解锰废渣化学稳定化处理及固锰机理研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [2] 吴霜, 王家伟, 刘利, 等. 电解锰渣综合利用评述 [J]. 无机盐工业, 2016, 48(4): 22-25.
- [3] 周长波. 电解锰渣处理处置技术与工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [4] 史晓娟. 电解锰渣性质的研究及资源化利用 [D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [5] Union Carbide Corporation. Improvements in the production of cell feed solutions for the electrowinning of manganese [P]. GB, GB19580028977, 1958-9-10.
- [6] Japan Metals & Chem Co Ltd. Manganic fertilizer [P]. JP, JP19940111458, 1994-5-25.
- [7] Tosoh Corp. Method for treating manganese slag [P]. JP, JP19960311826, 1996-11-22.
- [8] Tosoh Corp. Method for producing cement using manganese slag as raw material [P]. US, US08/974877, 1997-11-20.
- [9] 肖沪卫, 顾振宇. 专利地图方法与应用 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2011. 148-150.
- [10] 吉首市大力建材有限责任公司. 利用电解锰渣生产生态型胶凝材料的方法 [P]. 中国: CN200610050960.4, 2006-03-27.
- [11] 万小丽. 专利质量指标中“被引次数”的深度剖析 [J]. 情报科学, 2014(1).
- [12] 中南大学. 一种改性锰渣-矿粉复合胶凝材料 [P]. 中国: CN200610050960.4, 2010-10-30.
- [13] 重庆大学. 利用电解锰渣生产类硫铝酸盐水泥及其制备方法 [P]. 中国: CN200810070292.0, 2008-9-16.
- [14] 贵州省建筑材料科学研究设计院. 一种电解锰渣砖及其制备方法 [P]. 中国: CN200810070292.0, 2009-07-22.
- [15] 贵州省建筑材料科学研究设计院. 一种利用电解锰渣生产的加气混凝土以及制备方法 [P]. 中国: CN200910309410.3, 2009-11-06.
- [16] 衢州市农业科学研究所. 电解锰渣灰的治理方法及其产品 [P]. 中国: CN91103273.8, 1991-05-14.
- [17] 中南大学. 一种锰渣复合肥及其制备方法 [P]. 中国: CN201210154917.8, 2012-05-18.

Study on Resource Utilization of Electrolytic Manganese Slag Based on Patent Information

He Huanju, Ji Shujuan

(Library of university of science and technology Beijing, Beijing, China)

Abstract: LexisNexis Patent Strategies patent analysis software was used to analyze the domestic and foreign patents related to the resource utilization of electrolytic manganese slag. From the perspective of annual application trend of related patents, patent application area, legal status, technological composition, high-intensity patent mining, etc., the development status and trend of electrolytic manganese slag resource utilization technology, main applicant competitiveness, subdivision technology patent layout, research and development hotspots were analyzed, and the development trend, application method and research direction of electrolytic manganese slag resource utilization are expounded and analyzed in detail, which is extremely helpful to provide data support for the research on the resource utilization technology of electrolytic manganese slag.

Keywords: Electrolytic manganese Slag; Resource; Utilization; Patent information