

国内盐湖卤水硼资源提取专利分析

李玉婷¹, 李禾禾², 倪颖², 王瑜², 葛飞¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 中国科学院长春应用化学科技总公司, 吉林 长春 130000)

摘要:基于中国盐湖硼资源开发动态,选择国家知识产权局专利数据,从盐湖卤水硼资源提取相关专利申请时间、地域分布、主要方法等方面进行分析。发现中国专利包含多种盐湖硼资源提取方法,并且逐步走向成熟,其中萃取法已成为研究重点。近期关于多种伴生资源综合开发的专利越来越受到关注。对国内盐湖硼资源提取技术后续开发和产业发展提出了建议。

关键词:盐湖;卤水;硼;提取;专利

中图分类号:O612.3;G350

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2020)03-0109-06

硼广泛存在于地球的岩石圈中,在盐湖、海水、泉水、石油、岩层中都有分布。硼及其化合物因具有轻质、阻燃、耐热、高硬、高强等特殊性质,可以加工成不同的功能性材料,而被广泛地应用于轻工纺织、冶金、玻璃陶瓷、机电工业、农业、日用化工、精细化学品等众多国民经济发展所需的产业领域,并且发挥巨大作用。以立方氮化硼超硬材料为例,该类型材料的开发与使用可大幅度提高制造精度和生产能力,直接提升了机械制造行业的生产水平,也促进高端装备制造业的发展,是高端装备制造产业发展的材料基础^[1-2]。

我国硼矿资源较为丰富,主要集中分布在青海、西藏、吉林等省区,但是硼矿质量较低。矿床类型主要为沉积构造型和现代盐湖型,其中现代盐湖型硼资源主要分布在青海、西藏,且储量较大。由于近年来高品位固体硼矿资源的开发,硼矿开采成本不断提高,使得卤水资源开发利用成为开发热点^[3-4]。

鉴于近年来盐湖资源开发的快速发展,我国对盐湖硼开发技术需求不断增加,本文旨在通过硼资源提取的专利进行收集、整理、比较和分析,了解国内关于盐湖硼资源提取发展现状和趋势,

研究专利技术的分布特点,梳理主要硼资源开发技术发展历程,促进国内盐湖硼资源开发的技术革新,优化资源配置提供信息支持。

1 盐湖卤水硼资源提取专利申请概况

本文以卤水硼资源提取相关专利申请为分析目标,在文献资料调研和专家咨询的基础上,以国家知识产权局专利数据库为数据来源,以“盐湖”“卤水”和“硼”为关键词。专利数据起始时间,最早申请日为1985年8月15日,收录数据截止时间为2019年8月。人工筛选排除无关专利,聚焦于IPC分类C02F、C01D、C01B、C22B和C01F作为本专利分析报告的重点领域。最终以150件中国专利申请作为分析对象。针对卤水硼资源提取技术整体发展态势、地区发展特点以及重点技术进行对比分析。

图1反映的是国内盐湖卤水提硼专利技术年度申请趋势情况,最早的专利是1987年由中科院青海盐湖所申请,但此后较长时间国内没有后续专利出现。2003年专利申请有明显增加。而我国大规模开展盐湖提硼技术专利保护始于2007

收稿日期:2019-11-14;修回日期:2020-05-06

基金项目:青海省企业研究转化与产业化专项(2018-GX-C22);青海省创新平台建设专项(2019-ZJ-T02)

作者简介:李玉婷(1987-),女,硕士,主要研究方向:知识产权。E-mail:liyuting@isl.ac.cn。

通信作者:王瑜(1979-),男,博士,研究方向:知识产权。Email:wangyu@ciac.ac.cn;

葛飞(1981-),男,硕士,研究方向:无机材料。Email:gefei@isl.ac.cn。

年,此后几年专利申请量都处于较高水平,并分别在 2009 年、2013 年和 2017 年连续出现三个高峰。其中,2009 年的专利申请主要来自达州市恒成能源(集团)有限责任公司,该公司重点研究了在含硼的氯化钠饱和盐卤溶液中制取硼酸的技术,通过蒸发结晶、酸化提硼获得硼酸,具有产品

成本低、能耗小、回收率高等优点。而 2013 年和 2017 年的专利主要由中科院青海盐湖所提出,分别围绕酸化法、萃取法、蒸发结晶法等卤水开发利用方法申请了一系列专利。以上说明,我国盐湖卤水提硼领域在 2009 年前后进入技术快速发展时期。

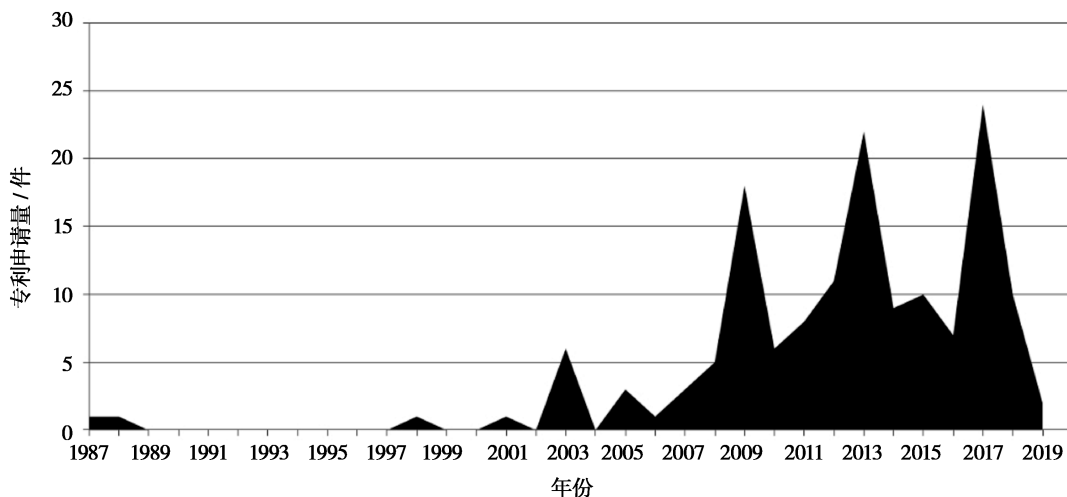


图 1 国内盐湖卤水提硼专利年度申请量趋势

Fig. 1 Trend of annual patents application for extracting boron from Salt Lake in China

2 盐湖卤水硼资源提取专利申请地域分析

我国盐湖卤水提硼专利体现出较强的资源性、地域性特点。从图 2 国内盐湖提硼专利地域分布情况可以看出,青海省的专利申请量排在第一位,并且远高出其他省份,占全国总申请量的 38%。主要是因为国内的盐湖分布主要集中在青

藏高原,包括有大、小柴旦湖、一里坪、东西台吉乃尔湖、扎布耶盐湖和扎仓茶卡盐湖等,盐湖卤水中硼的含量较高,具有较大开发潜力;且以中科院青海盐湖所为代表的科研机构较早地开展了盐湖卤水资源开发的研究工作,积累较为丰富的经验。此外,北京、四川、江苏等地专利申请量也较多。而西藏地区由于其从事硼资源开发的主要企业采取了与中科院青海盐湖所开展技术合作的形式,专利申请数量相对较少。

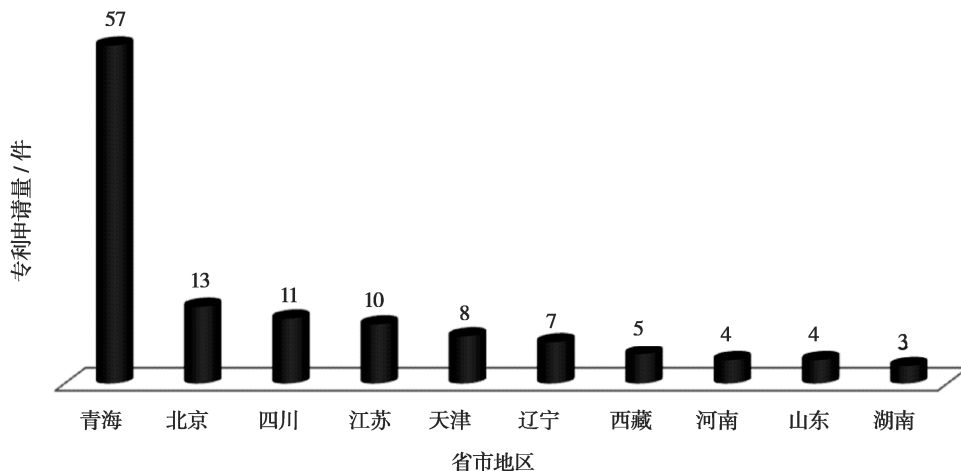


图 2 国内盐湖提硼专利地域分布

Fig. 2 Regional distribution of patents application for extracting boron from Salt Lake in China

3 盐湖卤水硼资源提取专利申请技术分析

目前国内外研究卤水提硼的方法很多,主要有酸化法、沉淀法、萃取法、蒸发结晶法和吸附法(离子交换法)等^[5-8]。在盐湖卤水提硼专利技术中采用萃取法的专利相对较多,占采集专利样本总量的28%;其次是酸化法(占样本总量20%)、蒸发结晶法(占样本总量19%)、吸附法(占样本总量17%)和沉淀法(占样本总量13%)。从技术角度比较,萃取法提硼具有选择性好、产品纯度高、回收率高、操作简便、设备简单等优点,而且萃取工艺操作成本低、原材料能耗少、无三废,相比其他方法也具有一定优势。

图3是盐湖提硼方法专利的年度申请量分布情况,在2002年之前专利申请数量较少,主要涉

及沉淀法提硼,即通过加入沉淀剂从卤水中获得硼。2003年出现酸化法和电化学法提硼的专利申请,但是之后几年没有后续专利申请,两种方法在一段时期内都停留在实验室阶段。2008年,出现利用萃取法提取硼的专利,并且在之后10年连续出现专利申请,体现出萃取法良好的技术延续性,也使得萃取法较其他方法有更多的技术积累。从专利保护的技术内容可以发现,萃取法已经从萃取剂选择向萃取工艺优化发展。2009年开始出现吸附法专利申请,且延续至2019年。同一时期对于酸化法提硼技术的研究也重新开始,并申请了较多的专利。近十年来,萃取法、酸化法和吸附法三种提硼方法都持续申请专利,三种方法处于平行发展态势,都积累了一定数量的专利技术,也是目前盐湖卤水中提取硼的主要方法。在已经公开的专利中甚至还出现了将酸化法和萃取法相结合提取硼盐的尝试,体现出了技术的成熟程度。

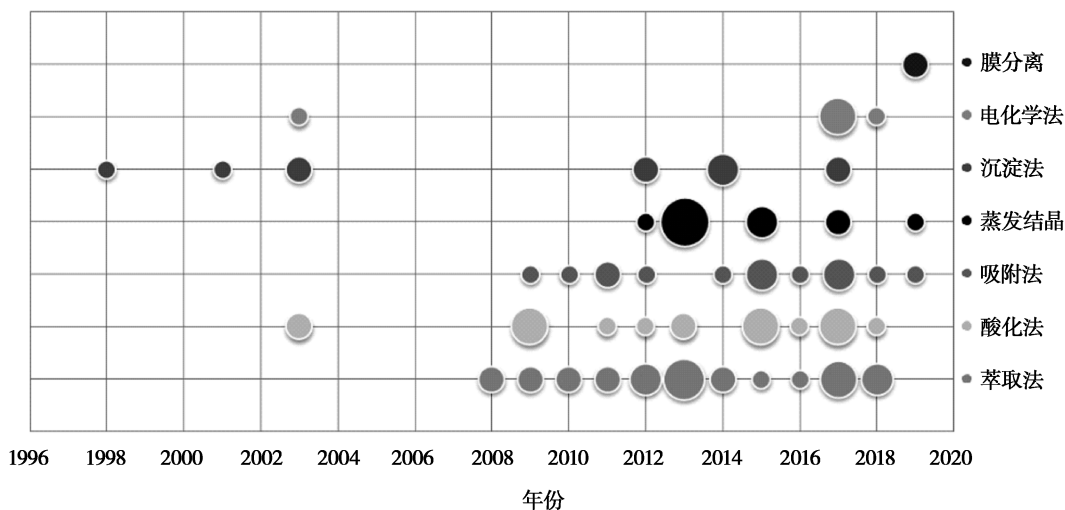


图3 盐湖提硼方法专利年度申请量分布

Fig. 3 Different methods of patents application for extracting boron from Salt Lake in China

中科院青海盐湖所于2012年就蒸发结晶法专利提出专利申请,该技术方案根据卤水构成特点,因地制宜,利用蒸发结晶过程从混合卤水中制备硼矿,并连续申请一批具有相对完善技术路线的专利,形成了相对完整的专利体系。膜分离法是出现较晚的卤水提硼技术,该方法早期主要应用在海水淡化领域,2019年青海启迪清源新材料有限公司提出了膜分离方法提硼的技术方案。该专利开发了一种用纳滤膜从含硼卤水中分离硼元

素的膜分离方法,具有应用范围广,硼去除率高,酸碱耗量低,成本低、安全环保的特点,获得的富硼卤水可用于生产高纯度硼砂或硼酸。

通过专利申请IPC分类号的统计分析,得到表1主IPC分类专利申请量表,表中列举了申请量前10位的主IPC分类。目前盐湖提硼领域专利申请主要集中在C01B35/10含硼和氧的化合物、C01D15/08碳酸锂、C01B35/12硼酸盐、C01D15/04锂的卤化物、C22B26/12锂的提取。排名第1位、第3位

属于 C01B35 硼的化合物,排名第 5 位、第 10 位属于 C22B 金属的生产或精炼,排名第 2 位、第 4 位、第 6 位属于 C01D15 锂的化合物,排名第 7 位、第 9 位属于 C02F9 水、废水、污水或污泥的处理。从 IPC 小组的分布情况分析,盐湖卤水提硼技术是综合性的技术领域,硼、钾、锂、镁作为伴生资源,都

有较大的市场应用价值,因此在开发过程中需要多种资源综合开发,在搜集到的硼资源开发专利中,除了集中在硼的氧化物、硼酸盐相关技术的同时,还包括锂资源提取、镁资源提取等技术。另外,金属的生产或精炼方法、以及分离过程中水的处理、综合利用等方面也是关注的焦点。

表 1 主 IPC 技术分类专利申请量

Table 1 Patents application of main IPC classification

序 号	IPC 分类号	含 义	专利数
1	C01B35/10	含硼和氧的化合物	28
2	C01D15/08	碳酸锂	25
3	C01B35/12	硼酸盐	7
4	C01D15/04	锂的卤化物	7
5	C22B26/12	锂的提取	7
6	C01D3/06	用加工盐水、海水或废碱液制备碱金属的卤化物	5
7	C02F9/04	水、废水或污水的化学处理步骤	5
8	C01F5/06	镁化合物的热分解法	4
9	C02F9/06	水、废水或污水的电化学处理	4
10	C22B3/24	通过固体物质上的吸附从矿石提取金属化合物,例如用固体树脂提取	4

4 盐湖硼资源提取专利主要申请人分析

图 4 列举国内盐湖提硼领域主要申请人专利申请情况。从地域分析,在排名位于前十的申请人中,国内申请人 9 位,国外申请人 1 位。而国内申请人主要来自青海和西藏,青海地区的申请人有中科院青海盐湖所、青海锂业有限公司、青海盐湖工业股份有限公司;西藏地区申请人是两家企业,西藏国能矿业发展有限公司和西藏阿里旭升盐湖资源开发有限公司。国外申请人是浦项产业科学研究院,排在申请人第 7 位。从申请人数量和专利申请数量分析,盐湖提硼技术领域地域性特征明显。即资源是影响该领域发展主要因素。

从申请人类型方面分析,企业与科研院所专利权人数量相当,国内企业有 5 家,以国资企业为主,国内科研单位 4 家。但是企业专利申请数量小于科研院所。中科院青海盐湖所的专利申请量最多,排在第一位,远超出其他申请人,同时其与

西藏国能矿业发展有限公司、西藏阿里旭升盐湖资源开发有限公司在盐湖资源开发利用方面存在合作关系,并共同申请专利。上述情况显示出盐湖提硼领域中科研单位仍然是技术开发的主力,处于掌控地位。而企业技术开发能力仍待提高,硼资源开发产业技术需要从科研单位向企业转移。这就要求企业提升技术承接能力,一方面需要与科研单位开展更深入的合作,提高技术水平;另一方面需要进一步提升企业技术整合、开发能力,加速技术产业化进程。

5 对我国盐湖硼资源提取技术专利发展的建议

在国家多年的政策引导与支持下,我国盐湖卤水硼资源的开发技术正在逐步走向成熟。目前专利已经涵盖了盐湖硼资源提取的大部分技术方法路线,并仍在筛选与优化中。其中,萃取法发展较快,专利申请数量最多。

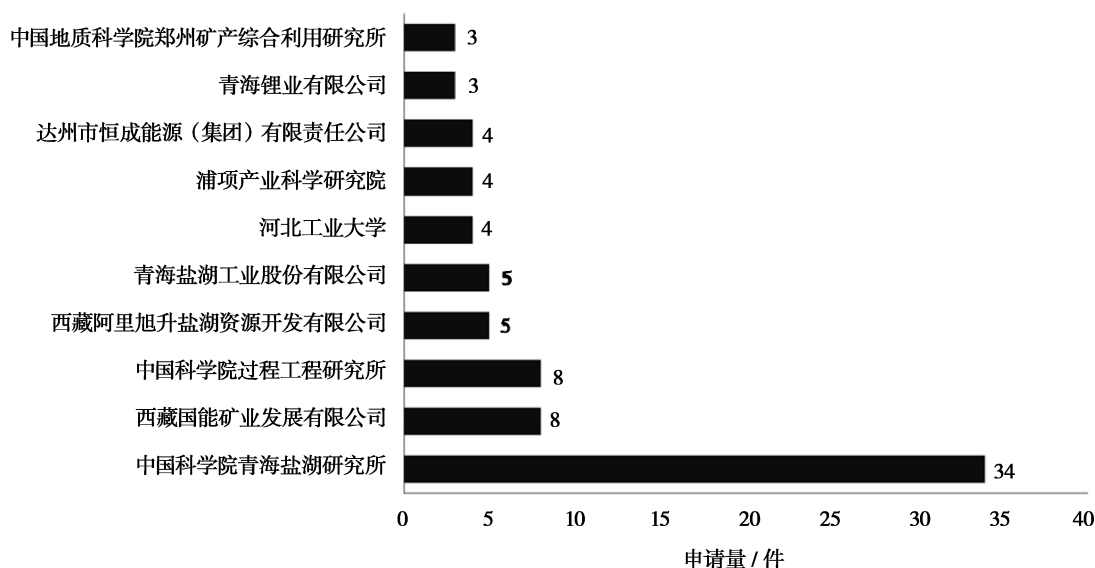


图4 主要申请人专利申请情况

Fig. 4 Patents application of main applicants

从专利权人构成分析,无论从专利权人数量还是专利申请量比较,国内明显多于国外。说明我国在专利技术方面具有较强竞争力,但由于专利覆盖的技术面较广,涉及不同的技术方案、工艺路线等,聚焦到单一方法拥有专利绝对数量捉襟见肘。且大部分专利技术都集中在科研单位,大量专利技术需要与企业对接,开展更为深入的产业化技术开发。政府应鼓励企业与科研院所技术融合,使实验室相对成熟技术有效流入市场。

盐湖资源开发是典型资源型行业,生产建设周期长、投入大,受地域环境、下游产业等诸多因素影响,尤其受国家政策影响较大。目前国内资源型产业仍然以国有企业为主,在这一领域国外企业不具备竞争优势,较少涉足。随着我国对外开放程度不断提高,硼资源下游产品将面对国际市场竞争,这也将倒逼上游的技术竞争。借助国内研发机构多年的技术积累,快速提升企业技术水平的确是较优的选择。但是鉴于国内企业专利申请数量较低,核心技术较少的现状,企业还需要提升“内能”,在引进科研单位新技术过程中,建立自己的研发团队,培养技术整合、吸收、再创造的能力。以期未来能够将资源、区位优势转化为技术优势,提高在国际上的行业竞争力,从而能够更好地开发国外资源与市场。

专利申请人构成以科研院所、国有企业为主,

市场参与者组成单一,也使得技术竞争有限,技术开发、优化、升级较慢,这也体现为专利申请数量较少。在此条件下,政府尤其应秉承市场导向的原则,引入更多“活水”,鼓励更多类型企业参与到硼资源开发中,激活市场竞争态势,从而优化产业技术和环境,促进技术的优胜劣汰,更新迭代。

盐湖卤水提硼技术同时涉及硼、钾、锂等多种元素分离相关的IPC分类。盐湖资源是复合型资源,其中硼、钾、锂、镁、铯、卤素等都有较大的市场应用价值。单一产品开发必然造成资源的浪费,同时增加后续开发的难度与成本。通过技术革新实现多种资源综合开发,实现收益最大化是未来发展的趋势。这需要企业更多的资源协调掌控能力、更高的技术整合能力、更合理的科研成果组织能力。政府应该鼓励企业培养自己的产业化研发团队,并与科研单位更深入融合,围绕综合开发开展技术升级工作。近几年来资源综合开发的专利申请正在增加。

6 结 语

硼产品应用十分广泛,在加工制造、航空航天等领域都发挥着重要的作用,随着我国盐湖硼资源提取技术逐步完善,多种分离方法相结合,综合开发硼、钾、锂、镁等卤水资源是专利技术发展的

方向。同时,硼资源开发企业还需要进一步与科研单位合作,关注下游技术、高端产品开发,促进硼资源丰富地区的产业升级。

参考文献:

- [1] 晓非. 世界硼矿资源及开发利用近况[J]. 化工矿物与加工,1999,28(8):21.
- [2] 林勇杰,郑绵平,刘喜方. 青藏高原盐湖硼矿资源[J]. 科技导报,2017,35(12):77-82.
- [3] 唐尧. 硼资源开发利用现状及前景分析[J]. 国土资源情报,2014,00(08):16-19.
- [4] 赵鸿. 我国硼矿床的类型及工业利用[D]. 北京:中国地质大学(北京),2007.
- [5] 李海民,程怀德,张全有. 卤水资源开发利用技术述评[J]. 盐湖研究,2003,11(3):51~64.
- [6] 李海民,程怀德,张全有. 卤水资源开发利用技术述评(续完)[J]. 盐湖研究,2004,12(1):62~72.
- [7] 李朝华,苏庆平,唐志坚,等. 我国盐湖卤水提硼的研究进展[J]. 盐业与化工,2009,38(2):44-47.
- [8] 张生宝,姜维帮,李顺营. 盐湖卤水提硼技术[J]. 河南化工,2010,27(20):20~21,51.

Chinese Patent Analysis of Boron Extraction Technology from Salt Lack

LI Yu-ting¹, LI He-he², NI Ying², WANG Yu², GE Fei¹

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,
Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Changchun Applied Chemistry Corporation Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130000, China)

Abstract: Based on the development status of extracting boron from salt lake, SIPO patents in this field, are selected to fully analyze the patents application situation at different time, different provinces, different applicants, and different methods. It is found that, in China, many methods were attempted, and some methods are gradually mature. The solvent extraction method is the new focus. Recently, more patents pay attention to comprehensive utilization of associated resources. At last, some suggestions are given to future research and industrial development.

Key words: Salt Lake; Brine; Boron; Extracting; Patent