

含硫废水处理技术中国专利分析研究

董斐然^{①*} 谢永珍^{*} 董建礼^{**} 于振强^{***}

(^{*} 山东大学管理学院 济南 250100)

(^{**} 威海火炬高技术产业开发区高新技术创业服务中心 威海 264209)

(^{***} 北京市怡丰律师事务所 北京 100028)

摘 要 本文使用知识产权出版社专利信息服务平台和专利价值评估系统,对 1985 - 2018 年期间含硫废水处理技术领域在中国的专利申请进行分析,结果表明:生化法脱硫成为近年来积极发展的技术;物理化学处理方法联合使用以及如何解决硫化物对微生物的毒性成为当前的研究热点。建议采用物理、化学和生物综合处理方法对含硫废水进行处理,同时重视膜技术在该领域的应用,着眼于重点领域的专利布局,提高专利申请的质量,本研究可为含硫废水处理技术领域的相关企业和科研院所的研究开发和产业创新提供参考。

关键词 含硫废水,含硫污水,处理,专利分析,专利价值评估

0 引 言

党的第十九次全国代表大会报告提出,需要加大环境治理力度^[1]。企业作为主要的污染物的排放主体,是国家推行绿色治理的重要行动者^[2]。含硫废水中的硫化物有毒性、腐蚀性,并具臭味,如处理不当,不仅会对环境造成极大的污染,而且会对废水构筑物的正常运转产生很大的影响^[3]。因此,含硫废水的有效处理成为亟待解决的环境问题。

所谓含硫废水,是指在制革、石化、制药、燃料等行业的生产过程中,产生的大量含有 H_2S 、 Na_2S 和 $Na_2S_2O_3$ 等硫化物的工业废水。对于含硫废水的处理方法,有氧化法、汽提法、化学絮凝法、电化学法、生化法等。生化法脱硫克服了化学和物理方法脱硫投资大、成本高、能耗大、污染大的缺点,成为近年来积极发展的、很有前途的一项技术^[4]。

专利文献数量巨大,集技术、法律、经济信息于一体,可以反映新的科技信息。本文在使用国际专利分类(international patent classification, IPC)、专利

申请人分析等传统专利分析方法的基础上,创新性地使用了专利价值评估系统,对含硫废水处理领域的专利申请进行了价值评估,揭示了该领域的研发热点和应用热点,为含硫废水的处理提供了有价值的技术线索,为该领域的进一步研究指明了方向。

1 研究综述

专利分析是指对来自专利文献中大量或个别的专利信息进行加工及组合,并利用统计方法或数据处理手段使这些信息具有纵览全局及预测的功能,通过专利分析使它们由普通的信息上升为企业经营活动中有价值的情报^[5]。

为了促进专利信息利用与产业发展的融合,推动专利分析情报在产业决策中的运用,提升创新主体的创新水平,“十二五”期间,国家知识产权局选择了薄膜太阳能电池等 38 个领域开展了专利分析,形成了一套科学规范的专利分析方法,撰写并出版了相应的产业专利分析报告^[6]。

① 女,1993 年生,博士生;研究方向:公司治理;联系人,E-mail: dfrdongfeiran@163.com
(收稿日期:2018-08-15)

但是,上述报告及公开的专利分析报告都没有涉及含硫废水的处理领域,也没有使用专利价值评估系统对相关专利进行价值评估。

2 数据来源

本文使用的专利数据来源于知识产权出版社专利信息服务平台^[7],该平台收录了自 1985 年 9 月 10 日至目前的中国发明专利和实用新型专利,本文数据的截止日期为 2018 年 6 月 29 日。

本文以摘要为检索项,以“(废水 or 污水) and 处理 and 含硫”为检索关键词,通过检索,在含硫废水处理领域,共检出 493 件中国专利申请,经过人工排除,删除不相关专利申请 29 件。本文是在 464 件专利申请的基础上进行分析的,其中发明专利申请 362 件,实用新型专利申请 102 件。发明专利申请中,获授权 164 件。在含硫废水处理技术领域申请专利最多的申请人是中国石油化工股份有限公司,达到 45 件;其次是哈尔滨工业大学,共有 14 件;中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院和中国石油化工股份有限公司北京化工研究院并列第三,每家申请都是 13 件。

3 分析方法

按照 IPC 专利分类及主要研究方向、申请人和高价值专利等条目进行统计分析,研究并揭示了含

硫废水处理技术领域的创新活动特点及发展规律。

专利价值评估系统是由知识产权出版社挖掘与服务重点实验室推出的对中国专利价值进行智能化评估的在线系统,该系统从专利稳定性、专利保护范围、专利技术应用性、专利技术质量等 4 个方面进行综合评估。具体的评估因素包括专利类型、独权数量、从权数量、独权类型、发明人数量、专利权状态、申请人类型、同族国家数量、引证数量、被引证数量、剩余有效期、转让次数、许可次数、质押次数、被无效次数、诉讼次数、复审次数等。

4 含硫废水处理技术的中国专利状况

4.1 IPC 专利分类分析及主要研究方向

(1) 大类和小组分析

从大类分析可以发现,含硫废水处理技术领域的中国专利申请主要集中在 C 部(化学冶金),共 336 件,申请量超过总申请量的 72%;其次是 B 部(作业运输),共 103 件,申请量接近总申请量的 22%。

从小组分析可以看出(如表 1 所示),在 464 项专利申请中,其中在 C02F9/04 小组中有 63 件,占总申请量的 4.71%,该小组的内容是至少有一个化学处理步骤。在 C02F9/14 小组中有 55 件,占总申请量的 4.11%,其内容为至少有一个生物处理步骤。

表 1 按分类号小组进行统计的专利申请数量

序号	分类号小组	专利数	百分比
1	C02F9/04 至少有一个化学处理步骤	63	13.58%
2	C02F9/14 至少有一个生物处理步骤	55	11.85%
3	C02F101/10 无机化合物	42	9.05%
4	B01D53/78 利用气—液接触	38	8.19%
5	C02F1/58 除去特定的溶解化合物	38	8.19%
6	C02F9/10 热处理	31	6.68%
7	C02F1/52 悬浮杂质的絮凝或沉淀	27	5.82%
8	C02F3/28 厌氧消化工艺	27	5.82%
9	B01D53/52 硫化氢	25	5.39%
10	C02F103/10 来自开采或采矿作业	24	5.17%

(2) 主要研究方向

根据专利文献的记载,含硫废水的处理方法主要有物理法、化学法和生物法。其中,物理法主要包括吹脱和汽提,化学法主要包括化学氧化法和混凝沉淀法,生物法主要包括好氧生物法和厌氧生物法^[8]。

从上述小组数据可以看出,联合使用物理化学处理方法为目前含硫废水处理领域技术创新的重要方向,尤其是中国石油化工股份有限公司和中国石油化工股份有限公司北京化工研究院联合在该领域提出了系列专利申请,进行了系统的专利布局,其核心专利采用负压脱硫+化学反应脱硫+絮凝沉降+陶瓷膜过滤+高压反渗透+臭氧催化氧化技术,实现油气田高含硫废水中硫化物深度脱除的目的^[9]。

生化方法作为一种经济有效的处理方法经常被采用,但是,当水中硫化物浓度过高,微生物就无法正常生存,生化系统瘫痪。因此,如何解决硫化物对微生物的毒性,成为一个重要的研究方向。

武汉东川自来水科技开发有限公司在其提出的“一种含硫制药污水的处理系统及处理方法”专利申请中,通过预曝气调节池将污水中硫成分氧化为单质硫,降低污水的毒性,另一方通过反冲洗装置及回流装置将曝气生物滤池驯化的具有高耐受毒性的微生物回流至预曝气调节池内,从而增加预曝气调节池内微生物的耐毒性,进而保证了后续生化反应的正常进行^[10]。北京桑德环境工程有限公司和北京伊普国际水务有限公司申请了“一种制革废水的处理方法及系统”专利,分别对制革废水的含铬废水、含硫废水、综合废水单独处理后,再混合进入混合预处理系统、生化系统、二沉池和混凝沉淀池依次处理后达标排放^[11]。中国科学院生态环境研究中心申请了“甲烷与含硫含氮废水协同处理的膜生物处理设备及其方法”专利。其由内部安装有多个气体膜组件的气体膜分离容器,气体膜组件的分离作用使未及时氧化的甲烷回流至环流式氧化容器继续被氧化,使硫酸盐还原产物硫化氢进入升流式再生容器被硝酸盐氧化为硫酸盐,成为再生的氧化剂,同时硝酸盐被还原为氮气,实现甲烷废气与含硫含氮废水在两个生化反应区协同有效的处理^[12]。

从上述小组专利数据分析可以看出,目前对于含硫废水处理技术的创新方向集中在联合使用物理化学处理方法以及如何解决硫化物对微生物的毒性上。

对于物理和化学方法联合使用,采用负压脱硫技术和化学反应脱硫技术的高效耦合,在去除废水中的大部分硫离子的基础上,又深度去除废水中残留的少量硫离子,使得废水中的硫离子含量降到最低,同时减少了药剂消耗和废渣量,运行成本大大降低;而采用多孔道陶瓷膜过滤,解决了含油量高的油气田废水的过滤问题,克服了有机膜处理油气田高含油废水的局限;采用高压反渗透,实现了油气田高浓废水的深度浓缩,最大限度地减少了油气田废水的回注量。

对于如何解决硫化物对微生物的毒性方法有:一是将污水进行预处理,降低污水的毒性;二是将驯化的具有高耐受毒性的微生物回流增加微生物的耐毒性;三是采用膜生物处理设备,分区进行协同处理。

4.2 高价值专利分析

(1) 评估打分

根据知识产权出版社知识挖掘与服务重点实验室的数据平台,对含硫废水处理技术领域的中国专利进行专利价值评估,专利价值评估得分在70分以上(含70分)的专利有138件,其中专利价值评估得分在80分以上(含80分)的专利有10件(如表2所示),分别来自南京大学、南大环环科技(苏州)有限公司、杭州蓝然环境技术有限公司、四川沃兹凯兰科技有限公司等。

从权利稳定性和专利技术质量上来看,上述10件专利中,除了1件发明专利申请处于审批阶段和1件实用新型授权专利外,均为授权发明专利,权利的稳定性较好,并且剩余有效期较长;从专利技术应用性上来看,上述专利均被转让或质押,说明其具有较高的应用价值。

(2) 技术研发方向

根据上述价值评估,可以得到高价值专利的技术研发方向如表2所示。

表 2 含硫废水处理技术领域高价值专利的所有者及其技术方向

价值度	重点权利人/申请人	技术研发方向
80 +	南京大学;南大环保科技(苏州)有限公司(合作申请)	含硫化钠废水脱硫
	杭州蓝然环境技术有限公司	采用“预处理+膜集成技术”处理脱硫废水,综合利用聚结气浮池、折流式催化氧化池、折流斜板沉淀池、活性炭流化床吸附池和陶瓷膜过滤器
	四川沃兹凯兰科技有限公司	
	德威华泰(北京)科技有限公司	厌氧生物反应器
	胜利油田胜利勘察设计研究院有限公司	来水管线、散气气浮池、一级二级好氧生物接触氧化池、沉降池、离心泵、细砂过滤罐、保安过滤器、超滤系统、脱氧塔和玻璃钢罐之间逐序串联连接
	淄博泰禾实业有限公司	包括通过管路依次连接的原水池、原水泵、第一反应池、电絮凝、第一沉淀池、过滤池、第一清水池、第一增压泵、砂滤器、离子交换器、反渗透、浓水箱、第二增压泵、纳滤,纳滤输出端分别连接去硫酸根装置及纳滤产水处理装置
	金沂蒙集团有限公司	含硫酸盐废水,经预处理、调节 pH 值后,作为养料参与乙醇发酵过程
	罗德春	硫化物全部以铁硫复合物中间形态存在,用压缩空气搅拌反应,采用连续流生物接触氧化工艺
	湖北华邦化学有限公司	DHS-1 型 H2S 精脱硫剂和 EHC-6 型硫醇精脱硫剂

专利价值度数据来源:知识产权出版社知识挖掘与服务重点实验室

从表 2 中可以看出,含硫废水处理技术领域的高价值专利主要的技术研发方向集中在传统技术与膜分离技术的应用以及传统技术与生物反应的应用上,而膜分离技术又包括纳滤、超滤和反渗透等,使用的膜的种类包括双极膜、陶瓷膜等。

5 结 论

根据上述专利分析数据,本文得出以下结论。

从 IPC 专利分类数据来看,该领域创新的主要方向在于联合使用物理和化学方法以及如何解决硫化物对微生物的毒性。对于前者,采用负压脱硫技术和化学反应脱硫技术的高效耦合,采用多孔道陶瓷膜过滤和高压反渗透,实现了油气田高浓废水的深度浓缩,最大限度地减少了油气田废水的回注量。对于后者,一是将污水进行预处理,降低污水的毒性;二是将驯化的具有高耐受毒性的微生物回流增加微生物的耐毒性;三是采用膜生物处理设备,分区协同处理。

从专利价值评估情况来看,技术研发的主要方

向集中在传统技术与膜分离技术的结合应用以及传统技术与生物反应的结合应用上。

因此,无论是从 IPC 专利分类数据和从专利价值评估数据来看,含硫废水处理领域技术研发的热点在于传统技术与膜分离技术的结合应用以及与传统技术生物反应的结合应用。

结合上文的专利分析数据,本文认为我国现有的有关含硫废水处理技术专利主要存在以下问题。一是高价值专利数量不多,专利申请创新程度不高,存在重复性研究的问题;二是涉及膜技术的专利多是应用性的专利,原创性的发明专利不多^[13];三是除了少数企业进行了系统专利布局外,大多数申请人的专利申请处于零散状态。

针对以上问题,本文提出如下建议,针对不同类型的含硫废水,采用不同的处理方法,直至采用物理、化学和生物综合处理方法,达到经济有效的处理效果;重视膜技术在水处理领域的应用,提高含硫废水处理和利用水平;着眼于重点领域的专利布局,提高专利申请的质量,克服重授权、轻保护的倾向。

参考文献

- [1] 习近平. 在中国共产党第十九次全国代表大会上的报告[EB/OL]. <http://cpc.people.com.cn>; 人民日报社, 2017
- [2] 南开大学绿色治理准则课题组. 《绿色治理准则》及其解说[J]. 南开管理评论, 2017, 20(5): 4-22
- [3] 姜峰, 潘永亮, 梁瑞, 等. 含硫废水的处理与研究进展[J]. 兰州理工大学学报, 2004, 30(5): 68-71
- [4] 吴楠, 王三反, 穆永信, 等. 含硫废水处理技术的研究及应用[J]. 广东化工, 2013, 40(8): 100-101
- [5] 马天旗. 专利分析[M]. 北京: 知识产权出版社, 2015. 1
- [6] 杨铁军. 产业专利分析报告[M]. 北京: 知识产权出版社, 2015. 1-3
- [7] 知识产权出版社有限责任公司. 专利信息服务平台[EB/OL]. <http://search.cnipr.com>; 知识产权出版社有限责任公司, 2018
- [8] 中国石油化工股份有限公司, 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院. 一种含硫废水的处理方法[P]. 中国专利, CN106256783 A. 2016-12-28
- [9] 中国石油化工股份有限公司, 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院. 油气田高含硫废水的减注达标外排处理方法[P]. 中国专利, CN107285504A. 2017-10-24
- [10] 武汉东川自来水科技开发有限公司. 一种含硫制药污水的处理系统及处理方法[P]. 中国专利, CN106145559A. 2016-11-23
- [11] 北京桑德环境工程有限公司, 北京伊普国际水务有限公司. 一种制革废水的处理方法及系统[P]. 中国专利, CN104478177 B. 2016-7-6
- [12] 中国科学院生态环境研究中心. 甲烷与含硫含氮废水协同处理的膜生物处理设备及其方法[P]. 中国专利, CN103979732B. 2015-10-7
- [13] 杨铁军. 产业专利分析报告[M]. 北京: 知识产权出版社, 2015. 338-339

An analysis and research on Chinese patents of sulfur-containing wastewater treatment technology

Dong Feiran^{*}, Xie Yongzhen^{*}, Dong Jianli^{**}, Yu Zhenqiang^{***}

(^{*} School of Management, Shandong University, Jinan 250100)

(^{**} Weihai Torch High-tech Industrial Development Zone High and New Technology Entrepreneurship Service Center, Weihai 264200)

(^{***} Beijing Yifeng Intellectual Property Agency Co. Ltd, Beijing 100028)

Abstract

Intellectual Property Rights Press's patent information service platform is used to analyzes the application of patents of sulfur-containing wastewater treatment technology in China during the period from 1985 to 2018. This paper reveals that the biological desulphurization has become one of the technologies that has been actively developed in recent years, a combination of physical as well as chemical processing method and approaches to solve sulfide toxicity of microbes have become current research hotspot. Also, this paper puts forward suggestions including using physical, chemical and biological comprehensive treatment method to deal with sulfur-containing wastewater, attaching great importance to the application of membrane technology in the field at the same time, focusing on key areas of patent layout and improving the quality of patent applications. This paper provides references for the research and development and industrial innovation of enterprises and research institutes in the field of sulfur wastewater treatment technology.

Key words: sulfur containing wastewater, sulfur containing sewage, treatment, patent analysis, evaluation of patent valuation