

(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
2024 年 2 月 29 日 (29.02.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/040686 A1

(51) 国际专利分类号:
C03C 21/00 (2006.01) **C03B 27/03** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/122721

(22) 国际申请日: 2022 年 9 月 29 日 (29.09.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211036911.0 2022年8月25日 (25.08.2022) CN

(71) 申请人: 北京大学深圳研究生院(Peking University Shenzhen Graduate School) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北校区, Guangdong 518055 (CN)。深圳市东丽华科技有限公司(SHENZHEN DONGLI HUA TECHNOLOGY CO.,LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市龙华区龙

华街道清华社区和平路21号振华时代广场5层505A室, Guangdong 518000 (CN)。

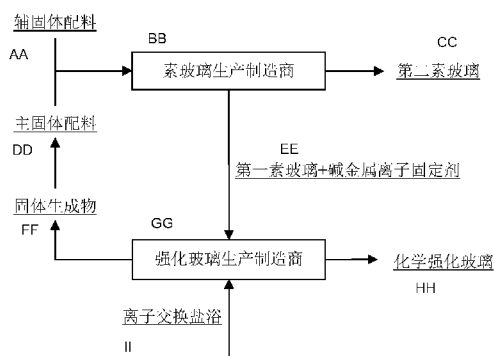
(72) 发明人: 胡伟(HU, Wei); 中国广东省深圳市龙华区龙华街道清华社区和平路21号振华时代广场5层505A室, Guangdong 518000 (CN)。孟鸿(MENG, Hong); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北校区, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市顺天达专利商标代理有限公司 (SHENZHEN STANDARD PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国广东省深圳市福田区深南大道7008号阳光高尔夫大厦810-815室, Guangdong 518040 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,

(54) Title: MOTHER GLASS, AND CYCLIC UTILIZATION METHOD AND SYSTEM FOR ALKALI METAL ELEMENT IN MOTHER GLASS

(54) 发明名称: 素玻璃、素玻璃中碱金属元素的利循环利用方法及系统



AA Auxiliary solid ingredient
BB Manufacturers of mother glass
CC Second mother glass
DD Main solid ingredient
EE First mother glass + alkali metal ion fixing agent
FF Solid resultant
GG Manufacturers of toughened glass
HH Chemically toughened glass
II Ion exchange salt bath

图 1

(57) Abstract: A mother glass, and a cyclic utilization method and system for an alkali metal element in the mother glass. The cyclic utilization method comprises the following steps: placing an alkali metal ion fixing agent and a first mother glass containing an alkali metal element into an ion exchange salt bath, and reacting same for a certain period of time to obtain a solid resultant containing the alkali metal element; taking out the solid resultant, and pretreating same to obtain a main solid ingredient; mixing an auxiliary solid ingredient with the main solid ingredient to obtain a mixture of mother glass ingredients; and melting the mixture of the mother glass ingredients to prepare a second mother glass containing the alkali metal element. In the cyclic utilization method, the alkali metal ion fixing agent absorbs the alkali metal element Li released from the first mother glass in the ion exchange salt bath and finally forms into the solid resultant containing the alkali metal element Li; and the solid resultant is used as a raw material for preparing the mother glass to obtain the corresponding second mother glass containing the alkali metal element Li, thereby reducing the waste of lithium resources in the field of glass.



IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, SC, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种素玻璃、素玻璃中碱金属元素的循环利用方法及系统。该循环利用方法包括如下步骤: 将含有碱金属元素的第一素玻璃与碱金属离子固定剂置于离子交换盐浴中反应一定时间, 得到含有碱金属元素的固体生成物; 将该固体生成物取出并预处理得到主固体配料; 将辅固体配料与该主固体配料混合得到素玻璃配料混合物; 将该素玻璃配料混合物进行熔融制备, 得到含有碱金属元素的第二素玻璃。该循环利用方法中, 该碱金属离子固定剂吸收自该第一素玻璃释放于该离子交换盐浴中的碱金属元素Li最后形成了该含有碱金属元素Li的固体生成物, 该固体生成物作为制备素玻璃的原料, 得到相应的含有碱金属元素Li的第二素玻璃, 从而减少玻璃领域对锂资源的浪费。

素玻璃、素玻璃中碱金属元素的利循环利用方法及系统

技术领域

- 5 本发明涉及玻璃制造及加工领域，具体涉及一种素玻璃、素玻璃中碱金属元素的利循环利用方法及系统。

背景技术

10 在玻璃加工业中，经常利用化学强化技术提高普通玻璃的强度，其原理是把需要强化的玻璃或玻璃制品放置在高温熔融的离子交换盐浴（含钠或者含锂或者二者都有的硝酸钾熔液或者硝酸钾与硝酸钠的混合熔液）中浸泡一定时间，通过将玻璃中小离子半径的钠、锂离子分别和离子交换盐浴中更大离子半径的钾离子和钠离子进行置换，从而使玻璃表面产生压缩应力层，达到提高玻璃强度的目的。

15 业内通常以表面压缩应力（Compressive Stress: CS）作为评价玻璃化学强化效果的重要指标之一，试验表明，离子交换盐浴中的 K^+ 浓度越高，强化后玻璃 CS 值越高，玻璃化学强化的效果越好。反之，当离子交换盐浴中的硝酸盐纯度降低时，强化后玻璃 CS 值随之降低，玻璃化学强化的效果越差。

20 实践表明，在将需要强化的玻璃或玻璃制品置于离子交换盐浴进行化学强化处理的过程中，随着盐浴使用时间延长和盐浴所处理的玻璃的数量增多，盐浴中的垃圾离子 Na^+ 、 Li^+ 的含量也会随之增加，虽然只是 PPM 级，却也足以严重阻碍正常化学强化的进行，导致后续的玻璃经过强化后的 CS 值下降，强度大幅下降，导致最终产品质量难以管控。对于强化领域出现的上述问题，称之为“盐浴中毒”。经研究分析表明，CS 值下降的主要原因在于：离子交换盐浴被因离子交换而从玻璃中释放出的钠离子、锂离子稀释、污染，随着离子交换盐浴处理玻璃
25 总面积的增加，离子交换盐浴中钠离子、锂离子浓度逐步增加，离子交换盐浴中的 K^+ 浓度逐渐降低， Li^+ 浓度逐渐上升，造成强化化学强化玻璃的表面 CS 值下降，尺寸膨胀率变小。

为了强化化学强化玻璃能够获得合格且稳定的 CS 值以及尺寸膨胀率，传统的做法是每生产一批或几批玻璃就更换一次强化炉内的离子交换盐浴，但离子交换盐浴换新的过程费时费力且耽误生产，会导致成本增加和效率降低。另外，离子交换盐浴的主要成分是硝酸钾和硝酸钠，此二者均属于公共安全管制的重点物质，被替换后废弃的“中毒”的离子交换盐浴会对环境造成极大的破坏。

为此解决上述问题，行业内各大生产商提出了盐浴再生方法或延长盐浴寿命的方案。例如：

康宁股份有限公司在申请号为 CN201680068029.0 的发明专利中提供了一种中毒盐浴的再生方法，包括提供包含 KNO_3 和 NaNO_3 中至少一种的盐浴；提供包含锂离子可离子交换基板；使至少一部分可离子交换基板与盐浴接触，由此盐浴中的锂离子扩散至可离子交换基板，并溶于盐浴；利用磷酸盐使溶解的锂离子从盐浴中选择性沉淀。该方法还包括从盐浴中移出可离子交换基板时，防止或减少可离子交换基板表面上晶体的形成，从而防止或减少可离子交换基板中表面缺陷的形成。

旭硝子株式会社在申请号为 CN201380048664.9 的发明专利中针对在玻璃的化学强化中使用的含有硝酸钾的熔融盐提供一种充分延长了使用寿命的熔融盐。该玻璃强化用熔融盐用于通过离子交换而在玻璃表面形成压缩应力层，其中，该玻璃强化用熔融盐含有硝酸钾，还含有碳酸阴离子和磷酸阴离子中的至少一种。

旭硝子株式会社在申请号为 CN201380048567.X 的发明专利中提供了一种用于玻璃的化学强化的含有硝酸钾的熔融盐在 CS 值降低时，能够恢复至能赋予高 CS 值的熔融盐的再生方法。该熔融盐的再生方法是将用于通过离子交换而在玻璃表面形成压缩应力层的玻璃强化用熔融盐再生，所述熔融盐含有硝酸钾，所述再生方法包括在离子交换处理后的熔融盐中添加正磷酸钾的工序。

以上专利的共同点在于利用磷酸盐对中毒的离子交换盐浴进行处理，磷酸盐在盐浴中溶解，磷酸根则与锂离子形成磷酸锂而沉淀，以此来降低垃圾离子 Li 的含量。但是申请人要指出的是，磷酸锂引入盐浴后反应需要长达 10 小时以上的化学反应时间，沉淀的形成会使盐浴浑浊，需要长时间澄清之后才可使用；因

此不能实现在线对盐浴和玻璃品质的时时管理，充其量只能做到批次管理；粉末状磷酸钠加入盐浴后，带入了大量钠离子，改变了盐浴本身的有效比例；磷酸钠是强碱性和吸水性，引入盐浴时同时也引入了大量 OH 根离子，对玻璃造成强腐蚀，破坏玻璃的网络，使用 30 小时以上，不仅不能增加玻璃强度，还会大幅度降低玻璃强度；沉淀的磷酸锂在盐浴底部形成的“淤泥”过多时，会导致盐浴有效工作区域减少、产量降低，清理困难；使用过久磷酸锂沉淀过多会使其附着在强化玻璃表面，从而使玻璃产生缺陷；盐浴中的残留磷酸强碱盐附着在玻璃表面，玻璃取出盐浴时，与空气中的水接触，对玻璃形成第二次强腐蚀。最重要的是，磷酸锂没有被回收利用，而是作为废物处理，造成了大量的锂元素浪费。

此外，在玻璃加工厂中，盐浴炉一般为 10 吨级甚至更高，一次强化过程处理的玻璃片数高达上万片，如此规模的离子交换环境，如不对盐浴进行环境管控，极易导致强化玻璃出现表面缺陷，批次之间玻璃强度大幅度递减、盐浴逐次失效的情况。

再者，玻璃强化盐浴的主要材料是硝酸钾和硝酸钠，硝酸钾是强氧化剂、易燃、易爆、炸药的主要成份；磷酸钠是强碱弱酸盐，具有强吸水性和腐蚀性；此二者均属于公共安全管制的重点物质。在玻璃加工过程中，这些材料因不能循环利用而需要用量巨大，这不仅会对环境造成极大的破坏，同时还会导致生产成本居高不下。

基于以上原因，本申请人在申请号为 CN201910758511.2 的发明专利中提出了一种盐浴提纯添加剂材料及其使用方法，所述盐浴提纯添加剂材料可以快速吸收用于化学强化玻璃过程中产生在离子交换盐浴中的锂离子、钠离子，保证离子交换盐浴中锂离子、钠离子浓度处于较低水平，保证化学强化玻璃量产尺寸的稳定性、表面应力的稳定性。而且所述盐浴提纯添加剂材料可快速方便快捷取出，减少对生产效率的影响。

然而，申请人发现，虽然本申请人提出的上述专利中提出的盐浴提纯添加剂材料经过处理释放吸收的杂质离子（锂离子、钠离子）后可以重复多次利用，但是，被释放的锂离子最终的处理方式是与提纯添加剂材料一道直接废弃，这就造

成了大量的锂元素被浪费。

发明内容

5 本发明所要解决的技术问题是提供一种素玻璃中碱金属元素的利循环利用方法。同时，本发明还提供了一种素玻璃和一种素玻璃中碱金属元素的利循环利用系统。从而实现减少玻璃领域对锂资源的浪费和二氧化碳排放的目的。

本发明提供的素玻璃中碱金属元素的利循环利用方法包括如下步骤：

将含有碱金属元素的第一素玻璃与碱金属离子固定剂置于离子交换盐浴中反应一定时间，得到含有碱金属元素的固体生成物；

10 将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理，得到主固体配料；

将辅固体配料与所述主固体配料混合，得到素玻璃配料混合物；

将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备，得到含有碱金属元素的第二素玻璃。

15 本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，所述第二素玻璃与所述第一素玻璃的组分及各组分的百分含量相同。

本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，在所述素玻璃配料混合物中，所述主固体配料的质量百分比小于等于 50wt%。

20 本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，所述预处理包括清洗、烘干、粉碎中的至少一种。

本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，所述素玻璃包含全部的所述固体生成物所含的金属化合物。

本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，所述素玻璃包含全部的所述主固体配料所含的金属化合物。

25 本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，所述碱金属元素至少包括 Li。

本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，所述碱金属元素还包

括 Na 或 K 。

本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，所述碱金属元素在所述素玻璃中以共价化合物或离子化合物的形式存在；

所述离子交换盐浴中含有以离子态形式存在的所述碱金属元素；

5 所述碱金属元素在所述固体生成物和所述主固体配料中以共价化合物或离子化合物的形式存在。

本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，所述离子交换盐浴中含有质量分数大于等于 50wt% 的硝酸盐。

10 本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，所述“将含有碱金属元素的第一素玻璃与碱金属离子固定剂置于离子交换盐浴中反应一定时间，得到含有碱金属元素的固体生成物”的步骤中，所述碱金属离子固定剂通过化学反应吸收自所述第一素玻璃释放的离子态形式存在的所述碱金属元素。

15 本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，所述碱金属离子固定剂为可吸收以离子态形式存在的所述碱金属元素的化合物；所述碱金属离子固定剂与含有碱金属元素的固体生成物在常温常压大气中和离子交换盐浴中均为固态。

本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，所述碱金属离子固定剂包括硅酸盐、磷酸盐、硼酸盐、铈酸盐中的一种或多种。

20 本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，以摩尔百分比计，所述素玻璃包含：

SiO₂, 39-75mol%;

Li₂O, 0.5-30mol%;

Al₂O₃, 0-28mol%。

25 本发明提供的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法中，所述辅固体配料包含 ZrO、MgO、MgCO₃、CaO、CaCO₃、Na₂O、NaNO₃、NaCO₃、K₂O、KNO₃、K₂CO₃、B₂O₃、P₂O₅、Y₂O₃、ZnO、SnO₂、Sb₂O₃、NaCl 中的至少一种。

本发明提供了一种由如上所述的利循环利用方法制备得到的素玻璃，所述素

玻璃含有所述主固体配料所包含的全部种类的元素。

本发明提供的素玻璃中，所述素玻璃包含定型或不定型结构。所述定型结构包括二硅酸锂、硅酸锂、透锂长石、 β 石英中的至少一种。

5 本发明提供了一种素玻璃中碱金属元素的循环利用系统，所述循环利用系统包括：

原料供给模块，用于制造第一素玻璃和碱金属离子固定剂；

10 加工回收模块，用于将所述第一素玻璃和所述碱金属离子固定剂置于离子交换盐浴中反应一定时间，得到强化化学强化玻璃和含有碱金属元素的固体生成物；并用于将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理，得到主固体配料；

再加工模块，用于将辅固体配料与所述主固体配料混合，得到素玻璃配料混合物；并用于将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备，得到含有碱金属元素的第二素玻璃。

15 本发明提供的循环利用系统中，所述再加工模块包括检测单元和计算单元；所述检测单元用于检测所述主固体配料的组分及各组分含量；

所述计算单元用于根据所需的第二素玻璃的组分及各组分含量和检测到的所述主固体配料的组分及各组分含量，分析得出所述辅固体配料的组分及各组分含量和所述辅固体配料的添加量；所述添加量为所述辅固体配料与所述主固体配料的质量比。

20 实施本发明至少可以达到以下有益效果：

1、实现 Li 元素的循环利用。在所述循环利用方法中，所述碱金属离子固定剂吸收自所述第一素玻璃释放于所述离子交换盐浴中的碱金属元素 Li 最后形成了所述含有碱金属元素 Li 的固体生成物，在然后通过后续的过程中将所述含有碱金属元素 Li 的固体生成物循环利用，作为制备素玻璃的原料，得到相应的
25 含有碱金属元素 Li 的第二素玻璃，如此，使得所述第一素玻璃释放的碱金属元素 Li 进入到第二素玻璃，实现了 Li 元素的循环利用，从而减少玻璃领域对锂资源的浪费。

2、可大幅减少碳排放。要知道，现有的素玻璃的制备过程中，所采用的原料通常是碳酸盐或硫酸盐，因而现有的素玻璃的制备过程不可避免的会产生大量的 CO_2 和 SO_2 。而在本申请的循环利用方法中，用来制备第二素玻璃的素玻璃配料混合物中的主固体配料是硅酸盐、磷酸盐、硼酸盐或锑酸盐，也就是说，在对所述素玻璃配料混合物进行熔融制备的过程中，所述主固体配料不会释放 CO_2 和 SO_2 ，如此，可以理解的是，与现有的素玻璃制备方法相比，制备等量的素玻璃的情况下，采用本申请的循环利用方法可以大幅减少 CO_2 和 SO_2 的排放。

3、可大幅减少能源消耗。承上所述，用来制备第二素玻璃的素玻璃配料混合物中的主固体配料无吸热分解产生 CO_2 和 SO_2 的过程而是直接熔融，也就是说，利用本申请提供的素玻璃配料混合物熔融制备所述第二素玻璃的过程中，由于所述主固体配料的存在，可以减少在吸热分解产生 CO_2 和 SO_2 过程的热能消耗，如此，实现大幅减少能源消耗。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是实用新型的实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据提供的附图获得其他的附图：

图 1 为本申请提供的循环利用系统的方框示意图；

图 2 为第一素玻璃 RG'-22 的 XRD 图；

图 3 为第一素玻璃 RG'-23 的 XRD 图；

图 4 为第一素玻璃 RG'-24 的 XRD 图；

图 5 为第一素玻璃 RG'-26 的 XRD 图。

具体实施方式

随着数字技术带来的发展，人类社会进入了第三次工业革命，数字技术得到了极大的发展，影响到民生的各个方面。前两次工业革命带来人类社会生产力的

极大解放和进步，但气候和环境问题却成为威胁人类的重大问题，《京都议定书》的签署就是为了人类免受气候变暖的威胁，中国于 1998 年 5 月签署并于 2002 年 8 月核准了该议定书，欧盟及其成员国于 2002 年 5 月 31 日正式批准了《京都议定书》，2004 年 11 月 5 日，俄罗斯总统普京在《京都议定书》上签字，使其正式成为俄罗斯的法律文本，截至 2005 年 8 月 13 日，全球已有 142 个国家和地区签署该议定书，其中包括 30 个工业化国家，批准国家的人口数量占全世界总人口的 80%。2020 年 9 月 22 日，中国国家主席在第七十五届联合国大会一般性辩论上表示，中国将提高国家自主贡献力度，采取更加有力的政策和措施，二氧化碳的碳排放力争于 2030 年前达到峰值，努力争取到 2060 年前实现“碳中和”。新能源汽车伴随物联网的发展以及越来越快的网络技术、及时通讯技术，例如 5G 通讯，结合了实现“绿色”“减碳”等目标的前沿能源技术，受到全球人民和政府的追捧，普及率也越来越成高，对人类生活的影响越来越大。传统汽车制造商纷纷发布了传统汽油汽车停产时间表，欧盟、美国、日本、中国等主要经济体纷纷发布了传统燃油汽车禁售时间表。

新能源汽车中目前比较成熟的、大规模得到应用的是电动汽车。绝大多数电动汽车使用电池作为能源来驱动车辆。目前效率高的电池主要有磷酸铁锂电池、三元聚合物锂电池等。磷酸铁锂电池，是一种使用磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）作为正极材料，碳作为负极材料的锂离子电池；三元聚合物锂电池是指正极材料使用镍钴锰酸锂（ $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ ）或者镍钴铝酸锂的三元正极材料的锂电池，两种主流电池中均大量使用锂。随着全球化的电动汽车替代传统油车的进程，地球上本身储量不多的锂更是难以对应如此迅猛的需求。地球上的锂分布很稀少，绝大多数是存在与高原“盐湖”的湖水中，一部分存在与伴生的矿石中，两种形式的储量都是贫矿，其开采、利用起来的成本都非常高，导致碳酸锂的价格高涨，直接或间接导致电池、电动汽车的价格飞涨。

《京都议定书》的主要目的是解决全球变暖问题，中国作为签署国，也发布了“碳达峰碳中和”的目标时间。解决双碳问题，传统的冶炼、水泥、玻璃行业是重点。对于玻璃行业来说无疑更是困难的，一方面要找到替代能源，减少使用石

化能源，二方面从玻璃形成角度来说，很难杜绝排放二氧化碳，因为玻璃的形成是硅酸盐形成的过程，这一过程需要主要是使用多种碳酸盐材料与硅砂混合、熔融来实现，期间碳酸盐转化成硅酸盐将释放大量的二氧化碳。从硅酸盐形成角度来说，减少二氧化碳排放是自然属性决定的，是非常困难的，是很难克服的材料自然属性。

基于上述问题，申请人要说的是，就玻璃领域而言，人们对玻璃的高强度、轻量化而且兼具高安全性的需求越来越高，普通玻璃已经无法满足人类的需求，含锂玻璃越来越多的被发明出来，应用到各个领域。例如：高安全性、高强度要求的航空飞行器挡风玻璃、高铁窗玻璃，高强度、轻量化的新能源汽车玻璃，轻量化、高强度、高透过率的电子终端盖板玻璃等。这些领域使用的新型玻璃，既使用了稀缺的锂资源，生产时又释放出大量二氧化碳。

为了减少玻璃领域对锂资源的浪费和二氧化碳的排放，本申请提出了一种素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，所述循环利用方法包括如下步骤 S1 至步骤 S4。

步骤 S1、将含有碱金属元素的第一素玻璃与碱金属离子固定剂置于离子交换盐浴中反应一定时间，得到含有碱金属元素的固体生成物。

需要说明的是，所述的步骤 S1 可以理解为对含有碱金属元素的素玻璃的化学强化过程；通常的素玻璃中至少含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、碱金属元素 Li，所述碱金属元素在所述素玻璃中以共价化合物或离子化合物的形式存在，具体的，所述素玻璃包含：39-75mol%的 SiO_2 ，0.5-30mol%的 Li_2O ，0-28mol%的 Al_2O_3 ，优选的，所述素玻璃包含：39-75mol%的 SiO_2 ，0.5-29.8mol%的 Li_2O ，4.13-28mol%的 Al_2O_3 。

所述离子交换盐浴可以理解为上文中提到的离子交换盐浴，所述离子交换盐浴中含有以离子态形式存在的所述碱金属元素，具体的，所述离子交换盐浴中含有质量分数大于等于 50wt%的硝酸盐；

所述碱金属离子固定剂可以理解为上文中提到的盐浴提纯添加剂材料，其可以快速吸收离子交换盐浴中的锂离子，具体的，所述碱金属离子固定剂为可与以离子态形式存在的所述碱金属元素发生沉淀反应的化合物，优选为硅酸盐、磷酸

盐、硼酸盐、铈酸盐中的一种或以上多种的组合，更具体的，所述碱金属离子固定剂包含 20-65mol% 的 SiO_2 ，25-55mol% 的 Na_2O ，0-16mol% 的 Al_2O_3 ，0-35mol% 的 B_2O_3 ，0-35mol% 的 P_2O_5 ；在所述步骤 S1 中，所述碱金属离子固定剂吸收自所述第一素玻璃释放于所述离子交换盐浴中的碱金属元素 Li 最后形成了所述含有
5 碱金属元素 Li 的固体生成物。应当理解的是，在所述步骤 S1 中所述素玻璃最终会形成强度更高的强化化学强化玻璃。

当然，所述素玻璃中还可以含有碱金属元素 Na，具体的，所述素玻璃还包含 0-17mol % 的 Na_2O ，在所述步骤 S1 中，所述碱金属离子固定剂吸收自所述第一素玻璃释放于所述离子交换盐浴中的碱金属元素 Li、Na 最后形成了所述含有
10 碱金属元素 Li、Na 的固体生成物。

步骤 S2、将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理，得到主固体配料。

在上述步骤 S2 中，所述预处理包括清洗、烘干、粉碎中的至少一种，应当理解的是，仅所述预处理后所述固体生成物的化学成分不会发生改变，也就是说，
15 所述步骤 S2 中得到的主固体配料与所述步骤 S1 中得到的固体生成物的化学成分是相同的，两者的区别在于物理性状以及存在不同的介质之中。应当理解的是，所述碱金属元素在所述固体生成物和所述主固体配料中均以共价化合物或离子化合物的形式存在。最关键的是，本申请要求所述素玻璃包含全部的所述固体生成物所含的金属氧化物，换言之，所述主固体配料所含的金属氧化物在所述素玻
20 璃中均能找到，例如，所述主固体配料（例如，硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐或铈酸盐等）中包含了氧化锂、氧化钠、氧化硅、氧化硼、氧化铈等，那么，所述素玻璃也对应的包含氧化锂、氧化钠、氧化硅、氧化硼、氧化铈等。

步骤 S3、将辅固体配料与所述主固体配料混合，得到素玻璃配料混合物。

在上述步骤 S3 中，所述辅固体配料包含 ZrO 、 MgO 、 MgCO_3 、 CaO 、 CaCO_3 、
25 Na_2O 、 NaNO_3 、 NaCO_3 、 K_2O 、 KNO_3 、 K_2CO_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 NaCl 中的至少一种；鉴于主固体配料为硅酸盐或硼酸盐、磷酸盐、铈酸盐，这些盐在形成素玻璃时无法提供氧，添加比例过多时会导致素玻璃由于缺氧

而形成硅氧键、桥氧键等化学键结构性缺陷，从而导致玻璃发脆的情况，优选的，在所述素玻璃配料混合物中，所述主固体配料的质量百分比小于等于 50wt%，素玻璃化学键所需的氧将由辅固体配料中的氧化物，或由碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐等在分解并形成硅酸盐的过程中提供。将所述辅固体配料与所述主固体配料按照一定比例进行混合，可以得到用于制备所述素玻璃的素玻璃配料混合物。优选的，所述主固体配料的质量百分比小于等于 48.70wt%。

步骤 S4、将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备，得到含有碱金属元素的第二素玻璃。

在上述步骤 S4 中，利用常规的玻璃熔融制备方法，即可将所述素玻璃配料混合物制备成相应的素玻璃，由于所述素玻璃配料混合物中的主固体配料含有碱金属元素 Li，那么相应制得的素玻璃也含有碱金属元素 Li。另一方面，申请人要指出的是，现有的素玻璃的制备过程中，所采用的原料通常是碳酸盐或硫酸盐，因而现有的素玻璃的制备过程不可避免的会产生大量的 CO₂ 和 SO₂。而在本申请的循环利用方法中，用来制备第二素玻璃的素玻璃配料混合物中的主固体配料是硅酸盐、磷酸盐、硼酸盐或锑酸盐，也就是说，在对所述素玻璃配料混合物进行熔融制备的过程中，所述主固体配料不会释放 CO₂ 和 SO₂，如此，可以理解的是，与现有的素玻璃制备方法相比，制备等量的素玻璃的情况下，采用本申请的利循环利用方法可以大幅减少 CO₂ 和 SO₂ 的排放。

综上可知，在所述步骤 S1 中，所述碱金属离子固定剂吸收自所述第一素玻璃释放于所述离子交换盐浴中的碱金属元素 Li 最后形成了所述含有碱金属元素 Li 的固体生成物，在然后通过后续的步骤 S2-步骤 S4 将所述含有碱金属元素 Li 的固体生成物循环利用，作为制备素玻璃的原料，得到相应的含有碱金属元素 Li 的第二素玻璃。从而减少玻璃领域对锂资源的浪费。另外，由于在所述步骤 S4 中不会产生 CO₂ 和 SO₂ 气体，同时，达到了降低碳排放和节约能源的目的。

本申请还提供了一种素玻璃，所述素玻璃由上述的利循环利用方法制备得到。所述素玻璃包含定型或不定型结构，所述定型结构包括二硅酸锂、硅酸锂、透锂长石、β 石英中、尖晶石的至少一种。

本申请还提供了一种素玻璃中碱金属元素的循环利用系统，参见图 1，所述循环利用系统包括原料供给模块、加工回收模块和再加工模块。

原料供给模块，用于制造第一素玻璃和碱金属离子固定剂。具体的，所述原料供给模块可以是素玻璃生产制造商，其负责生产出成份符合设计值的第一素玻璃以及碱金属离子固定剂；应当知晓的是，素玻璃生产制造商生产的第一素玻璃以及碱金属离子固定剂将被销售至所述加工回收模块。

加工回收模块，用于将所述第一素玻璃和所述碱金属离子固定剂置于离子交换盐浴中反应一定时间，得到强化化学强化玻璃和含有碱金属元素的固体生成物；并用于将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理，得到主固体配料。具体的，所述加工回收模块包括强化玻璃生产制造商，在这里，强化玻璃生产制造商负责以第一素玻璃为原料按照素玻璃生产制造商的规格和要求对第一素玻璃进行化学强化来增加玻璃强度得到化学强化玻璃，即，将第一素玻璃和碱金属离子固定剂一起置于离子交换盐浴中以实现第一素玻璃的化学强化，这一过程使得第一素玻璃强化为化学强化玻璃，同时，碱金属离子固定剂吸附自第一素玻璃释放的碱金属离子形成所述固体生成物；强化玻璃生产制造商还负责将所述固体生成物从离子交换盐浴中取出并进行预处理后得到主固体配料，包装后记录入库待售。

再加工模块，用于将辅固体配料与所述主固体配料混合，得到素玻璃配料混合物；并用于将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备，得到含有碱金属元素的第二素玻璃。具体的，所述再加工模块可以是素玻璃生产制造商，需要说明的是，所述再加工模块和所述原料供给模块可以为同一家素玻璃生产制造商。在这里，所述再加工模块包括检测单元和计算单元。其中，所述检测单元对加工回收模块生产的主固体配料进行成份测定；计算单元则根据所需的第二素玻璃的组分及各组分含量和检测到的所述主固体配料的组分及各组分含量，分析得出所述辅固体配料的组分及各组分含量和所述辅固体配料的添加量，所述添加量为所述辅固体配料与所述主固体配料的质量比。所述再加工模块还包括制造单元，所述制造单元按照分析得出所述辅固体配料的组分及各组分含量调配得到所需的辅固体配

料，然后按照分析得出的所述辅固体配料的添加量与主固体配料按预定比例一同进行称量、搅拌、保温等工序形成素玻璃配料混合物，最后将所述素玻璃配料混合物投入到素玻璃制造工序中的投料工段中，如此可制备得到所需的第二素玻璃。

5 需要说明的是，所述计算单元可以理解为一款计算机程序，所述计算机程序被运行时实现“根据所需的第二素玻璃的组分及各组分含量和检测到的所述主固体配料的组分及各组分含量，分析得出所述辅固体配料的组分及各组分含量和所述辅固体配料的添加量”这一功能。

当然，应当理解的是，该计算机程序可以存储于一计算机存储介质中，存储
10 介质包括只读存储器(Read-OnlyMemory, ROM)、随机存储器(Random Access Memory, RAM)、可编程只读存储器(Programmable Read-only Memory, PROM)、可擦除可编程只读存储器(ErasableProgrammable Read Only Memory, EPROM)、一次可编程只读存储器(One-timeProgrammable Read-Only Memory, OTPROM)、电子抹除式可复写只读存储器(Electrically-Erasable Programmable
15 Read-OnlyMemory, EEPROM)、只读光盘(CompactDisc Read-Only Memory, CD-ROM)或其他光盘存储器、磁盘存储器、磁带存储器、或者能够用于携带或存储数据的计算机可读的任何其他介质。

在一些其他的实施例中，所述计算单元可以是运行或安装了上述计算机程序的智能设备。所述智能设备包括处理器和存储器；所述存储器存储有上述计算机
20 程序；所述处理器用于运行所述计算机程序，以实现“根据所需的第二素玻璃的组分及各组分含量和检测到的所述主固体配料的组分及各组分含量，分析得出所述辅固体配料的组分及各组分含量和所述辅固体配料的添加量”这一功能。具体的，所述智能设备可以是计算机、笔记本电脑等具有运算和存储功能的设备。

为了对本发明的技术特征、目的和效果有更加清楚的理解，现详细说明本发
25 明的具体实施方式。显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制发明。

为了更好的对各具体实施例进行说明，在这里，列举了：

5 26 种具体的组分含量不同的第一素玻璃，这 26 种不同的第一素玻璃的记号分别为 RG-1 至 RG-26；下面在表 1 中列出第一素玻璃 RG-1 至第一素玻璃 RG-8 的组分及各组分含量 (mol%)，在表 2 中列出第一素玻璃 RG-9 至第一素玻璃 RG-18 的组分及各组分含量 (mol%)，在表 3 中列出第一素玻璃 RG-18 至第一素玻璃 RG-26 的组分及各组分含量 (mol%)。

10 11 种组分含量不同的碱金属离子固定剂，这 11 种不同的碱金属离子固定剂的记号分别为 pre-S-1 至 pre-S-11；下面在表 4 中列出碱金属离子固定剂 pre-S-1 至碱金属离子固定剂 pre-S-11 的组分及各组分含量 (mol%)；其中，碱金属离子固定剂 pre-S-1 至 pre-S-8 为硅酸盐，碱金属离子固定剂 pre-S-9 为磷酸盐，碱金属离子固定剂 pre-S-10 为硼酸盐，碱金属离子固定剂 pre-S-11 为锑酸盐；上述 11
15 种碱金属离子固定剂 pre-S-1 至 pre-S-11 的原料配方示出如表 5 所示；

8 种组分含量不同的辅固体配料，这 8 种不同的辅固体配料的记号分别为 AS-1 至 AS-8；下面在表 6 中列出辅固体配料 AS-1 至辅固体配料 AS-8 的组分及各组分含量 (份)。

表 1

成份名称	RG-1	RG-2	RG-3	RG-4	RG-5	RG-6	RG-7	RG-8
SiO ₂	65.75%	68.25%	59.75%	70.75%	64.75%	62.75%	69.25%	54.75%
Al ₂ O ₃	8.00%	9.50%	10.00%	7.00%	15.00%	10.00%	8.00%	18.00%
P ₂ O ₅	0.50%					1.00%		6.80%
B ₂ O ₃					0.50%	0.50%	3.50%	0.20%
Li ₂ O	1.00%	14.00%	3.50%	7.50%	11.00%	8.50%	0.50%	1.00%
MgO	10.00%	7.20%	3.40%	7.00%	2.00%	6.00%	7.30%	3.00%
CaO		0.10%	0.80%					
SrO								
BaO								
ZnO								
ZrO ₂	0.40%		0.50%	1.00%		1.30%		
TiO ₂				0.50%			0.50%	
Na ₂ O	12.60%		16.70%	5.00%	5.00%	7.00%	9.50%	16.00%
K ₂ O	1.50%	0.70%	5.10%	1.00%	1.50%	1.70%	1.20%	

Sb ₂ O ₃	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%
Y ₂ O ₃						1.00%		

表 2

成份名称	RG-9	RG-10	RG-11	RG-12	RG-13	RG-14	RG-15	RG-16	RG-17
SiO ₂	61.75%	75.00%	65.55%	64.750 0%	63.25%	39.00%	39.00%	39.00%	39.00%
Al ₂ O ₃	15.00%	10.75%	11.00%	10.60%	6.50%	25.75%	25.75%	25.75%	25.75%
P ₂ O ₅	2.50%								5.00%
B ₂ O ₃	0.20%	3.00%	10.00%	0.50%					
Li ₂ O	7.80%	7.00%	2.00%	7.70%	16.00%	10.00%	10.00%	15.00%	15.00%
MgO		0.80%	2.00%	3.50%	6.00%	15.00%	10.00%	5.00%	5.00%
CaO			8.00%						
SrO			1.00%						
BaO			0.20%						
ZnO	1.00%	0.80%		1.00%					
ZrO ₂					2.00%	2.00%	2.00%	2.00%	2.00%
TiO ₂									
Na ₂ O	11.00%	2.40%		11.70%			5.00%	5.00%	
K ₂ O									
Sb ₂ O ₃	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%
Y ₂ O ₃	0.50%				6.00%	8.00%	8.00%	8.00%	8.00%

表 3

成份名称	RG-18	RG-19	RG-20	RG-21	RG-22	RG-23	RG-24	RG-25	RG-26
SiO ₂	39.00%	71.75%	60.25%	64.95%	53.95%	68.75%	68.51%	67.45%	43.75%
Al ₂ O ₃	25.75%	7.50%	11.00%	7.50%	6.00%	4.20%	4.13%	14.30%	28.00%
P ₂ O ₅				1.00%	1.95%	0.80%	0.81%	0.45%	
B ₂ O ₃	5.00%			2.50%	0.15%	1.50%	1.49%		0.50%
Li ₂ O	15.00%	8.00%	1.00%	15.00%	29.80%	21.30%	20.71%	11.45%	4.50%
MgO	5.00%	5.00%	10.50%	1.60%	0.70%		0.98%	1.60%	5.50%
CaO		0.20%	0.80%	0.50%					
SrO									
BaO									
ZnO				2.20%			0.98%	1.60%	10.30%
ZrO ₂	2.00%	1.00%		3.20%	3.00%	1.70%	1.69%	0.90%	3.60%
TiO ₂			4.20%					1.30%	
Na ₂ O		5.30%	11.00%	0.80%	2.40%	1.50%	0.45%	0.50%	3.60%
K ₂ O		1.00%	1.00%	0.50%	1.10%			0.20%	
Sb ₂ O ₃	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%
Y ₂ O ₃	8.00%				0.70%				

表 4

成分	pre-S-	pre-S-	pre-S-	pre-S-	pre-S-	pre-S-	pre-S-	pre-S-	pre-S-	pre-S-	pre-S-
----	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

名称	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	60.3%	52%	48%	48%	40%	40%	40%	28%	20%	25%	20%
Al ₂ O ₃	7.7%	16%	10%	10%	10%	10%			5%	5%	5%
Na ₂ O	28.8%	32%	30%	30%	36%	36%	45%	54%	35%	35%	35%
B ₂ O ₃	3.1%			12%		14%				35%	
Sb ₂ O ₃											35%
P ₂ O ₅			12%		14%		15%	18%	40%		5%

表 5

成分名称	pre-S-1	pre-S-2	pre-S-3	pre-S-4	pre-S-5	pre-S-6	pre-S-7	pre-S-8	pre-S-9	pre-S-10	pre-S-11
SiO ₂	46.17%	38.35%	32.82%	33.66%	26.05%	26.79%	25.84%	16.89%	12.57%	13.95%	7.55%
Al ₂ O ₃	10.04%	20.02%	11.60%	11.90%	11.05%	11.37%			5.33%	4.74%	3.20%
Na ₂ CO ₃	38.90%	41.63%	36.19%	37.11%	41.36%	42.54%	51.27%	57.46%			
H ₃ BO ₃	4.89%			17.32%		19.30%				53.61%	
NaSbO ₃											84.79%
BNa ₃ O ₃										27.70%	
Na ₃ PO ₄									40.01%		
P ₂ O ₅			19.39%		21.54%		22.89%	25.65%	42.08%		4.46%

表 6

成分名称	AS-1	AS-2	AS-3	AS-4	AS-5	AS-6	AS-7	AS-8
SiO ₂	48.95%	64.62%	36.86%	17.92%	40.18%	60.74%	61.11%	33.51%
Al ₂ O ₃	9.23%	15.04%	4.45%	25.72%	6.75%	6.19%	6.23%	36.57%
P ₂ O ₅					0.86%	0.07%	1.66%	0.00%
B ₂ O ₃	2.85%	1.64%	0.54%	0.00%	0.15%	1.54%	1.55%	0.08%
Li ₂ CO ₃	0.26%	6.09%	3.25%	9.42%	28.98%	22.96%	22.68%	4.18%
MgO	4.68%	0.49%	2.20%	2.35%	0.39%		0.59%	2.85%
ZnO		0.99%	1.27%				1.19%	10.76%
ZrO ₂				2.88%	5.16%	3.10%	3.09%	5.69%
TiO ₂	0.63%	0.00%	0.00%					
Na ₂ CO ₃	2.00%	0.41%	1.61%	0.99%	0.48%	1.75%	0.57%	4.46%
K ₂ O					1.45%			
Sb ₂ O ₃	1.16%	1.11%	1.13%	0.85%	1.02%	1.08%	0.47%	0.94%
Y ₂ O ₃				21.08%	2.21%			

5

实施例 1

本实施例中选取上文中提到第一素玻璃 RG-7、碱金属离子固定剂 pre-S-1、以及辅固体配料 AS-1 为原料实施本申请提供的利循环利用方法。具体实施过程

包括如下步骤 S1 至步骤 S4。

步骤 S1，将 1500 片尺寸为长×宽×厚=146mm×74mm×0.65mm 的第一素玻璃 RG-7 与碱金属离子固定剂 pre-S-1 置于质量为 1200kg 的第一离子交换盐浴中反应一定时间，得到含有碱金属元素的固体生成物以及对应的 1500 片第一强化玻璃；其中，碱金属离子固定剂 pre-S-1 的添加量为第一离子交换盐浴质量的 0.5%；第一离子交换盐浴为纯 NaNO₃ 盐浴；离子交换条件为温度 420℃、时间 45min；待反应结束后，使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量反应后的第一离子交换盐浴中的 Li⁺浓度为 10ppm；使用 Orihara SLP2000 散乱光激光应力仪对 1500 片第一强化玻璃进行抽样检测，发现第一化学强化玻璃的 CS₅₀（离子交换深度为 50um 时，对应的表面压应力）为 80Mpa，DOL₀（压应力深度）为 128um，CT_{CV}（内部张应力最大值）为 35Mpa。

步骤 S2，将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理，得到主固体配料 post-S-1；其中，预处理具体是清洗去除固体生成物表面凝结的盐浴成份后烘干的过程；在这里，我们还对主固体配料 post-S-1 的化学成分进行了测量，其中，Na、Li 使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量，其他元素采用 ThermoFisher 4200 X 射线荧光光谱仪（XRF）定量测量，测量结果用人工测量进行复核、归一形成比例，最终测得主固体配料 post-S-1 的成分为：SiO₂ 56.8wt%，Al₂O₃ 12.3wt%，Na₂O 27.1wt%，Li₂O 0.4wt%，B₂O₃ 3.4wt%。不难发现，所述第一素玻璃 RG-7 含有所述主固体配料 post-S-1 所包含的全部种类的元素。

步骤 S3，将辅固体配料 AS-1 与所述主固体配料 post-S-1 混合，得到素玻璃配料混合物；其中，主固体配料 post-S-1 在素玻璃配料混合物中的质量占比为 30.24%。

步骤 S4，将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备，得到含有碱金属元素的第二素玻璃 RG'-7；应当理解的是，熔融制备的过程大致包括硅酸盐形成、玻璃形成、澄清、玻璃液均化和玻璃液冷却这几个阶段；为了证明所述第二素玻璃 RG'-7 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-1 中的 Li

元素的含量，我们还对第二素玻璃 RG'-7 的成分进行了测量，测量结果表明第二素玻璃 RG'-7 的组分及各组分的质量百分数约为：SiO₂ 65.59wt%，Al₂O₃ 12.86wt%，B₂O₃ 3.84wt%，Li₂O 0.24wt%，MgO 4.64wt%，TiO₂ 0.63wt%，Na₂O 9.28wt%，K₂O 1.78wt%，Sb₂O₃ 1.15wt%。显然地，所述第二素玻璃 RG'-7 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-1 中的 Li 元素的含量，也就是说，主固体配料 post-S-1 中的 Li 元素最终进入到了第二素玻璃 RG'-7 中。进一步的，将质量百分数换算成摩尔百分数可得，第二素玻璃 RG'-7 的组分及各组分的摩尔百分数为：SiO₂ 69.25%，Al₂O₃ 8.00%，B₂O₃ 3.50%，Li₂O 0.50%，MgO 7.30%，TiO₂ 0.50%，Na₂O 9.50%，K₂O 1.20%，Sb₂O₃ 0.25%。由此不难看出的是，第二素玻璃 RG'-7 的组分及各组分含量与第一素玻璃 RG-7 完全一致。

实施例 2

本实施例中选取上文中提到第一素玻璃 RG-10、碱金属离子固定剂 pre-S-6、以及辅固体配料 AS-2 为原料实施本申请提供的利循环利用方法。具体实施过程包括如下步骤 S1 至步骤 S4。

步骤 S1，将 1500 片尺寸为长×宽×厚=146mm×74mm×0.65mm 的第一素玻璃 RG-10 与碱金属离子固定剂 pre-S-6 置于质量为 1200kg 的第二离子交换盐浴中反应一定时间，得到含有碱金属元素的固体生成物以及对应的 1500 片第二强化玻璃；其中，碱金属离子固定剂 pre-S-6 的添加量为第二离子交换盐浴质量的 1.0%；第二离子交换盐浴为含有 150ppmLi⁺的 NaNO₃ 盐浴；离子交换条件为温度 410℃、时间 90min；待反应结束后，使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量反应后的第二离子交换盐浴中的 Li⁺浓度为 70ppm；使用 Orihara SLP2000 散乱光激光应力仪对 1500 片第二强化玻璃进行抽样检测，发现第二化学强化玻璃的 CS₅₀（离子交换深度为 50um 时，对应的表面压应力）值为 190Mpa，DOL₀（压应力深度）值 135um，CT_{CV}（内部张应力最大值）为 65Mpa。

步骤 S2，将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理，得到主固体配料 post-S-6；其中，预处理具体是清洗去除固体生成物表面凝结的盐

浴成份后烘干的过程；在这里，我们还对主固体配料 post-S-6 的化学成分进行了测量，其中，Na、Li 使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量，其他元素采用 ThermoFisher 4200 X 射线荧光光谱仪（XRF）定量测量，测量结果用人工测量进行复核、归一形成比例，最终测得主固体配料 post-S-6 的成分为：SiO₂ 39.1wt%，Al₂O₃ 16.6wt%，Na₂O 21.0wt%，Li₂O 7.4wt%，B₂O₃ 15.9wt%。不难发现，所述第一素玻璃 RG-10 含有所述主固体配料 post-S-6 所包含的全部种类的元素。

步骤 S3，将辅固体配料 AS-2 与所述主固体配料 post-S-6 混合，得到素玻璃配料混合物；其中，主固体配料 post-S-6 在素玻璃配料混合物中的质量占比为 9.62%。

步骤 S4，将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备，得到含有碱金属元素的第二素玻璃 RG'-10；应当理解的是，熔融制备的过程大致包括硅酸盐形成、玻璃形成、澄清、玻璃液均化和玻璃液冷却这几个阶段；为了证明所述第二素玻璃 RG'-10 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-2 中的 Li 元素的含量，我们还对第二素玻璃 RG'-10 的成分进行了测量，测量结果表明第二素玻璃 RG'-10 的组分及各组分的质量百分数约为：SiO₂ 71.08wt%，Al₂O₃ 17.29wt%，B₂O₃ 3.29wt%，Li₂O 3.30wt%，MgO 0.15wt%，ZnO 1.03wt%，Na₂O 2.35wt%，Sb₂O₃ 1.15wt%。显然地，所述第二素玻璃 RG'-10 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-2 中的 Li 元素的含量，也就是说，主固体配料 post-S-6 中的 Li 元素最终进入到了第二素玻璃 RG'-10 中。进一步的，将质量百分数换算成摩尔百分数可得，第二素玻璃 RG'-10 的组分及各组分的摩尔百分数为：SiO₂ 75.00%，Al₂O₃ 10.75%，B₂O₃ 3.00%，Li₂O 7.00%，MgO 0.80%，ZnO 0.80%，Na₂O 2.40%，Sb₂O₃ 0.25%。由此不难看出的是，第二素玻璃 RG'-10 的组分及各组分含量与第一素玻璃 RG-10 完全一致。

实施例 3

本实施例中选取上文中提到第一素玻璃 RG-12、碱金属离子固定剂 pre-S-2、

以及辅固体配料 AS-3 为原料实施本申请提供的利循环利用方法。具体实施过程包括如下步骤 S1 至步骤 S4。

步骤 S1，将 1500 片尺寸为长×宽×厚=146mm×74mm×0.65mm 的第一素玻璃 RG-12 与碱金属离子固定剂 pre-S-2 置于质量为 1200kg 的第三离子交换盐浴中反应一定时间，得到含有碱金属元素的固体生成物以及对应的 1500 片第三强化玻璃；其中，碱金属离子固定剂 pre-S-2 的添加量为第三离子交换盐浴质量的 0.5%；第三离子交换盐浴为纯 NaNO₃ 盐浴；离子交换条件为温度 390℃、时间 60min；待反应结束后，使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量反应后的第三离子交换盐浴中的 Li⁺浓度为 50ppm；使用 Orihara SLP2000 散乱光激光应力仪对 1500 片第三强化玻璃进行抽样检测，发现第三化学强化玻璃的 CS₅₀（离子交换深度为 50um 时，对应的表面压应力）值为 180Mpa，DOL₀（压应力深度）值 121um，CT_{CV}（内部张应力最大值）为 65Mpa。

步骤 S2，将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理，得到主固体配料 post-S-2；其中，预处理具体是清洗去除固体生成物表面凝结的盐浴成份后烘干的过程；在这里，我们还对主固体配料 post-S-2 的化学成分进行了测量，其中，Na、Li 使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量，其他元素采用 ThermoFisher 4200 X 射线荧光光谱仪（XRF）定量测量，测量结果用人工测量进行复核、归一形成比例，最终测得主固体配料 post-S-2 的成分为：SiO₂ 48.7wt%，Al₂O₃ 25.4wt%，Na₂O 21.2wt%，Li₂O 4.7wt%。不难发现，所述第一素玻璃 RG-12 含有所述主固体配料 post-S-6 所包含的全部种类的元素。

步骤 S3，将辅固体配料 AS-3 与所述主固体配料 post-S-2 混合，得到素玻璃配料混合物；其中，主固体配料 post-S-2 在素玻璃配料混合物中的质量占比为 48.70%。

步骤 S4，将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备，得到含有碱金属元素的第二素玻璃 RG'-12；应当理解的是，熔融制备的过程大致包括硅酸盐形成、玻璃形成、澄清、玻璃液均化和玻璃液冷却这几个阶段；为了证明所述第二素玻璃 RG'-12 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-3 中的 Li

元素的含量，我们还对第二素玻璃 RG'-12 的成分进行了测量，测量结果表明第二素玻璃 RG'-12 的组分及各组分的质量百分数约为：SiO₂ 62.18wt%，Al₂O₃ 17.27wt%，B₂O₃ 0.56wt%，Li₂O 3.68wt%，MgO 2.25wt%，ZnO 1.30wt%，Na₂O 11.59wt%，Sb₂O₃ 1.16wt%。显然地，所述第二素玻璃 RG'-12 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-3 中的 Li 元素的含量，也就是说，主固体配料 post-S-2 中的 Li 元素最终进入到了第二素玻璃 RG'-12 中。进一步的，将质量百分数换算成摩尔百分数可得，第二素玻璃 RG'-12 的组分及各组分的摩尔百分数为：SiO₂ 64.75%，Al₂O₃ 10.60%，B₂O₃ 0.50%，Li₂O 7.70%，MgO 3.50%，ZnO 1.00%，Na₂O 11.70%，Sb₂O₃ 0.25%。由此不难看出的是，第二素玻璃 RG'-12 的组分及各组分含量与第一素玻璃 RG-12 完全一致。

实施例 4

本实施例中选取上文中提到第一素玻璃 RG-16、碱金属离子固定剂 pre-S-2、以及辅固体配料 AS-4 为原料实施本申请提供的利循环利用方法。具体实施过程包括如下步骤 S1 至步骤 S4。

步骤 S1，将 1500 片尺寸为长×宽×厚=146mm×74mm×0.65mm 的第一素玻璃 RG-16 与碱金属离子固定剂 pre-S-2 置于质量为 1200kg 的第四离子交换盐浴中反应一定时间，得到含有碱金属元素的固体生成物以及对应的 1500 片第四强化玻璃；其中，碱金属离子固定剂 pre-S-2 的添加量为第四离子交换盐浴质量的 5.0%；第四离子交换盐浴为含有 300ppmLi⁺的 NaNO₃ 盐浴；离子交换条件为温度 390℃、时间 300min；待反应结束后，使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量反应后的第四离子交换盐浴中的 Li⁺浓度为 80ppm。

步骤 S2，将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理，得到主固体配料 post-S-2；其中，预处理具体是清洗去除固体生成物表面凝结的盐浴成份后烘干的过程；在这里，我们还对主固体配料 post-S-2 的化学成分进行了测量，其中，Na、Li 使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量，其他元素采用 ThermoFisher 4200 X 射线荧光光谱仪（XRF）定量测量，测量结果用人工测

量进行复核、归一形成比例，最终测得主固体配料 post-S-2 的成分为：SiO₂ 50.1wt%，Al₂O₃ 26.2wt%，Na₂O 16.2wt%，Li₂O 7.6wt%。不难发现，所述第一素玻璃 RG-16 含有所述主固体配料 post-S-2 所包含的全部种类的元素。

步骤 S3，将辅固体配料 AS-4 与所述主固体配料 post-S-2 混合，得到素玻璃配料混合物；其中，主固体配料 post-S-2 在素玻璃配料混合物中的质量占比为 18.80%。

步骤 S4，将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备，得到含有碱金属元素的第二素玻璃 RG'-16；应当理解的是，熔融制备的过程大致包括硅酸盐形成、玻璃形成、澄清、玻璃液均化和玻璃液冷却这几个阶段；为了证明所述第二素玻璃 RG'-16 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-4 中的 Li 元素的含量，我们还对第二素玻璃 RG'-16 的成分进行了测量，测量结果表明第二素玻璃 RG'-16 的组分及各组分的质量百分数约为：SiO₂ 29.09wt%，Al₂O₃ 32.6wt%，Li₂O 5.57wt%，MgO 2.50wt%，ZrO 3.06%，Na₂O 3.85wt%，Sb₂O₃ 0.9wt%，Y₂O₃ 22.43wt%。显然地，所述第二素玻璃 RG'-16 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-4 中的 Li 元素的含量，也就是说，主固体配料 post-S-2 中的 Li 元素最终进入到了第二素玻璃 RG'-16 中。进一步的，将质量百分数换算成摩尔百分数可得，第二素玻璃 RG'-16 的组分及各组分的摩尔百分数为：SiO₂ 39.00%，Al₂O₃ 25.75%，Li₂O 15.00%，MgO 5.00%，ZrO 2.00%，Na₂O 5.00%，Sb₂O₃ 0.25%，Y₂O₃ 8.00%。由此不难看出的是，第二素玻璃 RG'-16 的组分及各组分含量与第一素玻璃 RG-16 完全一致。

实施例 5

本实施例中选取上文中提到第一素玻璃 RG-22、碱金属离子固定剂 pre-S-3、以及辅固体配料 AS-5 为原料实施本申请提供的利循环利用方法。具体实施过程包括如下步骤 S1 至步骤 S4。

步骤 S1，将 1500 片尺寸为长×宽×厚=146mm×74mm×0.65mm 的第一素玻璃 RG-22 与碱金属离子固定剂 pre-S-3 置于质量为 1200kg 的第五离子交换盐浴中反

应一定时间，得到含有碱金属元素的固体生成物以及对应的 1500 片第五强化玻璃；其中，碱金属离子固定剂 pre-S-3 的添加量为第五离子交换盐浴质量的 2.0%；第五离子交换盐浴为纯 NaNO_3 盐浴；离子交换条件为温度 460°C 、时间 480min；待反应结束后，使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量反应后的第五离子交换盐浴中的 Li^+ 浓度为 50ppm。使用 Orihara SLP2000 散乱光激光应力仪对 1500 片第五强化玻璃进行抽样检测，发现第五化学强化玻璃的 CS_50（离子交换深度为 50um 时，对应的表面压应力）值为 80Mpa，DOL_0（压应力深度）值 131um，CT_CV（内部张应力最大值）48Mpa。

步骤 S2，将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理，得到主固体配料 post-S-3；其中，预处理具体是清洗去除固体生成物表面凝结的盐浴成份后烘干的过程；在这里，我们还对主固体配料 post-S-3 的化学成分进行了测量，其中，Na、Li 使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量，其他元素采用 ThermoFisher 4200 X 射线荧光光谱仪（XRF）定量测量，测量结果用人工测量进行复核、归一形成比例，最终测得主固体配料 post-S-3 的成分为： SiO_2 41wt%， Al_2O_3 14.5wt%， Na_2O 14.5wt%， Li_2O 5.8wt%， P_2O_5 24.2wt%。不难发现，所述第一素玻璃 RG-22 含有所述主固体配料 post-S-3 所包含的全部种类的元素。

步骤 S3，将辅固体配料 AS-5 与所述主固体配料 post-S-3 混合，得到素玻璃配料混合物；其中，主固体配料 post-S-3 在素玻璃配料混合物中的质量占比为 12.38%。

步骤 S4，将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备、核化处理和晶化处理，得到含有碱金属元素的第二素玻璃 RG'-22；应当理解的是，熔融制备的过程大致包括硅酸盐形成、玻璃形成、澄清、玻璃液均化和玻璃液冷却这几个阶段核化处理，是将熔融制备得到的基材玻璃于一定高温条件下热处理一段时间，形成晶核；晶化处理，是将形成晶核的基材玻璃于一定高温条件下热处理一段时间，析出晶体。在本实施例中，具体的核化处理是在 525°C 条件下热处理 200min，晶化处理是在 700°C 条件下热处理 200min。为了证明所述第二素玻璃 RG'-22 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-5 中的 Li 元素的含量，我们

还对第二素玻璃 RG'-22 的成分进行了测量,测量结果表明第二素玻璃 RG'-22 的组分及各组分的质量百分数约为: SiO_2 54.83wt%, Al_2O_3 10.35wt%, P_2O_5 4.68wt%, B_2O_3 0.18wt%, Li_2O 15.06wt%, MgO 0.48wt%, ZrO_2 6.25wt%, Na_2O 2.52wt%, K_2O 1.75wt%, Sb_2O_3 1.23wt%, Y_2O_3 2.67wt%。显然地,所述第二素玻璃 RG'-22 中含有 Li 元素,且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-5 中的 Li 元素的含量,也就是说,主固体配料 post-S-3 中的 Li 元素最终进入到了第二素玻璃 RG'-22 中。进一步的,将质量百分数换算成摩尔百分数可得,第二素玻璃 RG'-22 的组分及各组分的摩尔百分数为: SiO_2 53.95%, Al_2O_3 6.00%, P_2O_5 1.95%, B_2O_3 0.15%, Li_2O 29.80%, MgO 0.70%, ZrO_2 3.00%, Na_2O 2.40%, K_2O 1.10%, Sb_2O_3 0.25%, Y_2O_3 0.70%。由此不难看出的是,第二素玻璃 RG'-22 的组分及各组分含量与第一素玻璃 RG-22 完全一致。为了证明本实施例制备得到的第二素玻璃 RG'-22 含有定型结构,我们还对第二素玻璃 RG'-22 进行了 XRD 检测,检测结果如图 2 所示,在图 2 中可以看到,第二素玻璃 RG'-22 含有定型结构硅酸锂。其中, XRD 测试仪器的参数设置为:

靶线要求: Cu 靶线;

扫描方式: 使用 Cu 靶线,步宽 0.02° ;

管电流设置: 电流 20-50mA;

管电压设置: 电压 20-50kV;

角度范围: 10° - 50° 或 10° - 80° ;

仪器选择: 岛津 XRD_6100;

X 射线衍射仪使用 Cu 靶, X 射线波长 λ (Cu $k\alpha$)= 0.1540476 nm , 电压 40 mV, 电流 30 mA, 测试范围 10° - 50° , 扫描速度 $6^\circ/\text{min}$, 步长设置 $0.02^\circ/\text{步}$ 。

实施例 6

本实施例中选取上文中提到第一素玻璃 RG-23、碱金属离子固定剂 pre-S-9、以及辅固体配料 AS-6 为原料实施本申请提供的利循环利用方法。具体实施过程包括如下步骤 S1 至步骤 S4。

步骤 S1, 将 1500 片尺寸为长×宽×厚=146mm×74mm×0.65mm 的第一素玻璃 RG-23 与碱金属离子固定剂 pre-S-9 置于质量为 1200kg 的第六离子交换盐浴中反应一定时间, 得到含有碱金属元素的固体生成物以及对应的 1500 片第六强化玻璃; 其中, 碱金属离子固定剂 pre-S-9 的添加量为第六离子交换盐浴质量的 2.0%;
5 第六离子交换盐浴为含有 80ppmLi⁺的 NaNO₃ 盐浴; 离子交换条件为温度 450℃、时间 420min; 待反应结束后, 使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量反应后的第六离子交换盐浴中的 Li⁺浓度为 70ppm。使用 Orihara SLP2000 散乱光激光应力仪对 1500 片第六强化玻璃进行抽样检测, 发现第六化学强化玻璃的 CS_50 (离子交换深度为 50um 时, 对应的表面压应力) 值为 120Mpa, DOL_0 (压应
10 力深度) 值 118um, CT_CV (内部张应力最大值) 45Mpa。

步骤 S2, 将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理, 得到主固体配料 post-S-9; 其中, 预处理具体是清洗去除固体生成物表面凝结的盐浴成份后烘干的过程; 在这里, 我们还对主固体配料 post-S-9 的化学成分进行了测量, 其中, Na、Li 使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量, 其他元素采
15 用 ThermoFisher 4200 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 定量测量, 测量结果用人工测量进行复核、归一形成比例, 最终测得主固体配料 post-S-9 的成分为: SiO₂ 13.2wt%, Al₂O₃ 5.6wt%, Na₂O 13.8wt%, Li₂O 4.9wt%, P₂O₅ 62.5wt%。不难发现, 所述第一素玻璃 RG-23 含有所述主固体配料 post-S-9 所包含的全部种类的元素。

步骤 S3, 将辅固体配料 AS-6 与所述主固体配料 post-S-9 混合, 得到素玻璃
20 配料混合物; 其中, 主固体配料 post-S-9 在素玻璃配料混合物中的质量占比为 2.57%。

步骤 S4, 将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备、核化处理和晶化处理, 得到含有碱金属元素的第二素玻璃 RG'-23; 应当理解的是, 熔融制备的过程大致包括硅酸盐形成、玻璃形成、澄清、玻璃液均化和玻璃液冷却这几个阶段核化处
25 理, 是将熔融制备得到的基材玻璃于一定高温条件下热处理一段时间, 形成晶核; 晶化处理, 是将形成晶核的基材玻璃于一定高温条件下热处理一段时间, 析出晶体。在本实施例中, 具体的核化处理是在 538℃条件下热处理 240min, 晶化处理

是先在 612℃ 条件下热处理 240min、然后在 637℃ 条件下热处理 240min。为了证明所述第二素玻璃 RG'-23 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-6 中的 Li 元素的含量，我们还对第二素玻璃 RG'-23 的成分进行了测量，测量结果表明第二素玻璃 RG'-23 的组分及各组分的质量百分数约为：SiO₂ 71.36wt%，Al₂O₃ 7.40wt%，P₂O₅ 1.96wt%，B₂O₃ 1.80wt%，Li₂O 10.99wt%，ZrO₂ 3.62wt%，Na₂O 1.61wt%，Sb₂O₃ 1.26wt%。显然地，所述第二素玻璃 RG'-23 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-6 中的 Li 元素的含量，也就是说，主固体配料 post-S-9 中的 Li 元素最终进入到了第二素玻璃 RG'-23 中。进一步的，将质量百分数换算成摩尔百分数可得，第二素玻璃 RG'-23 的组分及各组分的摩尔百分数为：SiO₂ 68.75%，Al₂O₃ 4.20%，P₂O₅ 0.80%，B₂O₃ 1.50%，Li₂O 21.30%，ZrO₂ 1.70%，Na₂O 1.50%，Sb₂O₃ 0.25%。由此不难看出的是，第二素玻璃 RG'-23 的组分及各组分含量与第一素玻璃 RG-23 完全一致。为了证明本实施例制备得到的第二素玻璃 RG'-23 含有定型结构，我们还对第二素玻璃 RG'-23 进行了 XRD 检测，检测结果如图 3 所示，在图 3 中可以看到，第二素玻璃 RG'-23 含有定型结构二硅酸锂 820。其中，XRD 测试仪器的参数设置为：

靶线要求：Cu 靶线；

扫描方式：使用 Cu 靶线，步宽 0.02°；

管电流设置：电流 20-50mA；

管电压设置：电压 20-50kV；

角度范围：10° -50° 或 10° -80°；

仪器选择：岛津 XRD_6100；

X 射线衍射仪使用 Cu 靶，X 射线波长 λ (Cu k α)=0.1540476 nm，电压 40 mV，电流 30 mA，测试范围 10° -80°，扫描速度 6° /min，步长设置 0.02° /步。

实施例 7

本实施例中选取上文中提到第一素玻璃 RG-24、碱金属离子固定剂 pre-S-11、以及辅固体配料 AS-7 为原料实施本申请提供的利循环利用方法。具体实施过程

包括如下步骤 S1 至步骤 S4。

步骤 S1，将 1500 片尺寸为长×宽×厚=146mm×74mm×0.65mm 的第一素玻璃 RG-24 与碱金属离子固定剂 pre-S-11 置于质量为 1200kg 的第七离子交换盐浴中反应一定时间，得到含有碱金属元素的固体生成物以及对应的 1500 片第七强化玻璃；其中，碱金属离子固定剂 pre-S-11 的添加量为第七离子交换盐浴质量的 2.0%；第七离子交换盐浴为含有 80ppmLi⁺的 NaNO₃ 盐浴；离子交换条件为温度 450℃、时间 420min；待反应结束后，使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量反应后的第七离子交换盐浴中的 Li⁺浓度为 80ppm。使用 Orihara SLP2000 散乱光激光应力仪对 1500 片第七强化玻璃进行抽样检测，发现第七化学强化玻璃的 CS₅₀（离子交换深度为 50um 时，对应的表面压应力）值为 90Mpa，DOL₀（压应力深度）值 120um，CT_{CV}（内部张应力最大值）46Mpa。

步骤 S2，将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理，得到主固体配料 post-S-11；其中，预处理具体是清洗去除固体生成物表面凝结的盐浴成份后烘干的过程；在这里，我们还对主固体配料 post-S-11 的化学成分进行了测量，其中，Na、Li 使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量，其他元素采用 ThermoFisher 4200 X 射线荧光光谱仪（XRF）定量测量，测量结果用人工测量进行复核、归一形成比例，最终测得主固体配料 post-S-11 的成分为：SiO₂ 8.4wt%，Al₂O₃ 3.6wt%，Na₂O 8.8wt%，Li₂O 3.1wt%，Sb₂O₃ 71.3wt%，P₂O₅ 5.0wt%。不难发现，所述第一素玻璃 RG-24 含有所述主固体配料 post-S-11 所包含的全部种类的元素。

步骤 S3，将辅固体配料 AS-7 与所述主固体配料 post-S-11 混合，得到素玻璃配料混合物；其中，主固体配料 post-S-11 在素玻璃配料混合物中的质量占比为 0.86%。

步骤 S4，将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备、核化处理和晶化处理，得到含有碱金属元素的第二素玻璃 RG'-24；应当理解的是，熔融制备的过程大致包括硅酸盐形成、玻璃形成、澄清、玻璃液均化和玻璃液冷却这几个阶段核化处理，是将熔融制备得到的基材玻璃于一定高温条件下热处理一段时间，形成晶核；

晶化处理，是将形成晶核的基材玻璃于一定高温条件下热处理一段时间，析出晶体。在本实施例中，具体的核化处理是在 555℃条件下热处理 200min，晶化处理是先在 610℃条件下热处理 200min、然后在 650℃条件下热处理 140min。为了证明所述第二素玻璃 RG'-24 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-7 中的 Li 元素的含量，我们还对第二素玻璃 RG'-24 的成分进行了测量，测量结果表明第二素玻璃 RG'-24 的组分及各组分的质量百分数约为：SiO₂ 70.94wt%，Al₂O₃ 7.26wt%，P₂O₅ 1.97wt%，B₂O₃ 1.79wt%，Li₂O 10.67wt%，MgO 0.68wt%，ZnO 1.38wt%，ZrO₂ 3.59wt%，Na₂O 0.48wt%，Sb₂O₃ 1.26wt%。显然地，所述第二素玻璃 RG'-24 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-7 中的 Li 元素的含量，也就是说，主固体配料 post-S-11 中的 Li 元素最终进入到了第二素玻璃 RG'-24 中。进一步的，将质量百分数换算成摩尔百分数可得，第二素玻璃 RG'-24 的组分及各组分的摩尔百分数为：SiO₂ 68.51%，Al₂O₃ 4.13%，P₂O₅ 0.81%，B₂O₃ 1.49%，Li₂O 20.71%，MgO 0.98%，ZnO 0.98%，ZrO₂ 1.69%，Na₂O 0.45%，Sb₂O₃ 0.25%。由此不难看出的是，第二素玻璃 RG'-24 的组分及各组分含量与第一素玻璃 RG-24 完全一致。为了证明本实施例制备得到的第二素玻璃 RG'-24 含有定型结构，我们还对第二素玻璃 RG'-24 进行了 XRD 检测，检测结果如图 4 所示，在图 4 中可以看到，第一素玻璃 RG'-24 含有定型结构二硅酸锂 820。其中，XRD 测试仪器的参数设置为：

靶线要求：Cu 靶线；

扫描方式：使用 Cu 靶线，步宽 0.02°；

管电流设置：电流 20-50mA；

管电压设置：电压 20-50kV；

角度范围：10° -50° 或 10° -80°；

仪器选择：岛津 XRD_6100；

X 射线衍射仪使用 Cu 靶，X 射线波长 λ (Cu k α)=0.1540476 nm，电压 40 mV，电流 30 mA，测试范围 10° -50°，扫描速度 6° /min，步长设置 0.02° /步。

实施例 8

本实施例中选取上文中提到第一素玻璃 RG-26、碱金属离子固定剂 pre-S-10、以及辅固体配料 AS-8 为原料实施本申请提供的利循环利用方法。具体实施过程包括如下步骤 S1 至步骤 S4。

5 步骤 S1，将 1500 片尺寸为长×宽×厚=146mm×74mm×0.65mm 的第一素玻璃 RG-26 与碱金属离子固定剂 pre-S-10 置于质量为 1200kg 的第八离子交换盐浴中反应一定时间，得到含有碱金属元素的固体生成物以及对应的 1500 片第八强化玻璃；其中，碱金属离子固定剂 pre-S-10 的添加量为第八离子交换盐浴质量的 2.0%；第八离子交换盐浴为纯 NaNO_3 盐浴；离子交换条件为温度 480℃、时间
10 420min；待反应结束后，使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量反应后的第八离子交换盐浴中的 Li^+ 浓度为 30ppm。使用 Orihara SLP2000 散乱光激光应力仪对 1500 片第八强化玻璃进行抽样检测，发现第八化学强化玻璃的 CS_50（离子交换深度为 50um 时，对应的表面压应力）值为 70Mpa，DOL_0（压应力深度）值 150um，CT_CV（内部张应力最大值）51Mpa。

15 步骤 S2，将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理，得到主固体配料 post-S-10；其中，预处理具体是清洗去除固体生成物表面凝结的盐浴成份后烘干的过程；在这里，我们还对主固体配料 post-S-10 的化学成分进行了测量，其中，Na、Li 使用 Shimadzu AA-6880 原子吸收仪定量测量，其他元素采用 ThermoFisher 4200 X 射线荧光光谱仪（XRF）定量测量，测量结果用人工
20 测量进行复核、归一形成比例，最终测得主固体配料 post-S-10 的成分为： SiO_2 23.6wt%， Al_2O_3 8.0wt%， Na_2O 26.5wt%， Li_2O 3.7wt%， B_2O_3 38.3wt%。不难发现，所述第一素玻璃 RG-26 含有所述主固体配料 post-S-10 所包含的全部种类的元素。

25 步骤 S3，将辅固体配料 AS-8 与所述主固体配料 post-S-10 混合，得到素玻璃配料混合物；其中，主固体配料 post-S-10 在素玻璃配料混合物中的质量占比为 0.96%。

步骤 S4，将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备、核化处理和晶化处理，

得到含有碱金属元素的第二素玻璃 RG'-26；应当理解的是，熔融制备的过程大致包括硅酸盐形成、玻璃形成、澄清、玻璃液均化和玻璃液冷却这几个阶段核化处理，是将熔融制备得到的基材玻璃于一定高温条件下热处理一段时间，形成晶核；晶化处理，是将形成晶核的基材玻璃于一定高温条件下热处理一段时间，析出晶体。在本实施例中，具体的核化处理是在 710℃ 条件下热处理 240min，晶化处理是在 760℃ 条件下热处理 240min。为了证明所述第二素玻璃 RG'-26 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-8 中的 Li 元素的含量，我们还对第二素玻璃 RG'-26 的成分进行了测量，测量结果表明第二素玻璃 RG'-26 的组分及各组分的质量百分数约为：SiO₂ 35.27wt%，Al₂O₃ 38.31wt%，B₂O₃ 0.47wt%，Li₂O 1.80wt%，MgO 2.97wt%，ZnO 11.25wt%，ZrO₂ 5.95wt%，Na₂O 2.99wt%，Sb₂O₃ 0.98wt%。显然地，所述第二素玻璃 RG'-26 中含有 Li 元素，且 Li 元素的含量大于所添加的辅固体配料 AS-8 中的 Li 元素的含量，也就是说，主固体配料 post-S-10 中的 Li 元素最终进入到了第二素玻璃 RG'-26 中。进一步的，将质量百分数换算成摩尔百分数可得，第二素玻璃 RG'-26 的组分及各组分的摩尔百分数为：SiO₂ 43.75%，Al₂O₃ 28.00%，B₂O₃ 0.50%，Li₂O 4.50%，MgO 5.50%，ZnO 10.30%，ZrO₂ 3.60%，Na₂O 3.60%，Sb₂O₃ 0.25%。由此不难看出的是，第二素玻璃 RG'-26 的组分及各组分含量与第一素玻璃 RG-26 完全一致。为了证明本实施例制备得到的第二素玻璃 RG'-26 含有定型结构，我们还对第二素玻璃 RG'-26 进行了 XRD 检测，检测结果如图 5 所示，在图 5 中可以看到，第一素玻璃 RG'-26 含有定型结构尖晶石。其中，XRD 测试仪器的参数设置为：

靶线要求：Cu 靶线；

扫描方式：使用 Cu 靶线，步宽 0.02°；

管电流设置：电流 20-50mA；

管电压设置：电压 20-50kV；

角度范围：10° -50° 或 10° -80°；

仪器选择：岛津 XRD_6100；

X 射线衍射仪使用 Cu 靶，X 射线波长 λ (Cu k α)=0.1540476 nm，电压 40 mV，

电流 30 mA，测试范围 10° - 80° ，扫描速度 $6^{\circ}/\text{min}$ ，步长设置 $0.02^{\circ}/\text{步}$ 。

综合上述的实施例 1-8 可以得知的是，通过本申请提供的循环利用方法可以制备得到含有碱金属元素的素玻璃。另外，对比最终得到的素玻璃和对应的辅固体配料中的 Li 或 Na 元素的含量可知，最终得到的素玻璃中的 Li 或 Na 元素的含量大于辅固体配料中的 Li 或 Na 元素的含量，那么可以毫无疑义的推知，对应的主固体配料中含有 Li 或 Na 元素，而主固体配料是由固体生成物仅物理变化得到的，固体生成物又是由原本不含 Li 或 Na 元素的碱金属离子固定剂吸收离子交换盐浴中的自第一素玻璃释放 Li 离子或 Na 离子形成的，由此可知，主固体配料中含有 Li 或 Na 元素实质上是来自于第一素玻璃，也即是说，自第一素玻璃释放 Li 离子或 Na 离子最终进入到了第二素玻璃，这样便实现了第一素玻璃释放 Li 离子或 Na 离子的循环利用。上面结合附图对发明的实施例进行了描述，但是发明并不局限于上述的具体实施方式，上述的具体实施方式仅仅是示意性的，而不是限制性的，本领域的普通技术人员在发明的启示下，在不脱离发明宗旨和权利要求所保护的范围情况下，还可做出很多形式，这些均属于发明的保护之内。

权 利 要 求 书

1、一种素玻璃中碱金属元素的利循环利用方法，其特征在于，所述循环利用方法包括如下步骤：

5 将含有碱金属元素的第一素玻璃与碱金属离子固定剂置于离子交换盐浴中反应一定时间，得到含有碱金属元素的固体生成物；

将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理，得到主固体配料；

将辅固体配料与所述主固体配料混合，得到素玻璃配料混合物；

10 将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备，得到含有碱金属元素的第二素玻璃。

2、根据权利要求 1 所述的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，其特征在于，所述第二素玻璃与所述第一素玻璃的组分及各组分的百分含量相同。

3、根据权利要求 1 所述的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，其特征在于，在所述素玻璃配料混合物中，所述主固体配料的质量百分比小于等于
15 50wt%。

4、根据权利要求 1 所述的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，其特征在于，所述预处理包括清洗、烘干、粉碎中的至少一种。

5、根据权利要求 1 所述的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，其特征在于，所述素玻璃包含全部的所述主固体配料所含的金属化合物。

20 6、根据权利要求 1 所述的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，其特征在于，所述碱金属元素至少包括 Li。

7、根据权利要求 1 所述的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，其特征在于，所述碱金属元素还包括 Na 或 K。

8、根据权利要求 1 所述的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，其特征
25 在于，

所述碱金属元素在所述素玻璃中以共价化合物或离子化合物的形式存在；

所述离子交换盐浴中含有以离子态形式存在的所述碱金属元素；

所述碱金属元素在所述固体生成物和所述主固体配料中以共价化合物或

离子化合物的形式存在。

9、根据权利要求 8 所述的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，其特征在于，所述离子交换盐浴中含有质量分数大于等于 50wt% 的硝酸盐。

10、根据权利要求 1 所述的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，其特征在于，所述“将含有碱金属元素的第一素玻璃与碱金属离子固定剂置于离子交换盐浴中反应一定时间，得到含有碱金属元素的固体生成物”的步骤中，所述碱金属离子固定剂通过化学反应吸收自所述第一素玻璃释放的离子态形式存在的所述碱金属元素。

11、根据权利要求 10 所述的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，其特征在于，所述碱金属离子固定剂为可吸收以离子态形式存在的所述碱金属元素的化合物；所述碱金属离子固定剂与含有碱金属元素的固体生成物在常温常压大气中和离子交换盐浴中均为固态。

12、根据权利要求 11 所述的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，其特征在于，所述碱金属离子固定剂包括硅酸盐、磷酸盐、硼酸盐、锑酸盐中的一种或多种。

13、根据权利要求 11 所述的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，其特征在于，以摩尔百分比计，所述素玻璃包含：

SiO₂, 39-75mol%;

Li₂O, 0.5-30mol%;

Al₂O₃, 0-28mol%。

14、根据权利要求 1 所述的素玻璃中碱金属元素的循环利用方法，其特征在于，所述辅固体配料包含 ZrO、MgO、MgCO₃、CaO、CaCO₃、Na₂O、NaNO₃、NaCO₃、K₂O、KNO₃、K₂CO₃、B₂O₃、P₂O₅、Y₂O₃、ZnO、SnO₂、Sb₂O₃、NaCl 中的至少一种。

15、一种由如权利要求 1-14 中任意一项所述的利循环利用方法制备得到的素玻璃，其特征在于，所述素玻璃含有所述主固体配料所包含的全部种类的元素。

16、根据权利要求 15 所述的素玻璃，其特征在于，所述素玻璃包含定型

或不定型结构。

17、一种素玻璃中碱金属元素的循环利用系统，其特征在于，所述循环利用系统包括：

原料供给模块，用于制造第一素玻璃和碱金属离子固定剂；

5 加工回收模块，用于将所述第一素玻璃和所述碱金属离子固定剂置于离子交换盐浴中反应一定时间，得到强化化学强化玻璃和含有碱金属元素的固体生成物；并用于将所述固体生成物自所述离子交换盐浴中取出并进行预处理，得到主固体配料；

再加工模块，用于将辅固体配料与所述主固体配料混合，得到素玻璃配料
10 混合物；并用于将所述素玻璃配料混合物进行熔融制备，得到含有碱金属元素的第二素玻璃。

18、根据权利要求 17 所述的循环利用系统，其特征在于，所述再加工模块包括检测单元和计算单元；

所述检测单元用于检测所述主固体配料的组分及各组分含量；

15 所述计算单元用于根据所需的第二素玻璃的组分及各组分含量和检测到的所述主固体配料的组分及各组分含量，分析得出所述辅固体配料的组分及各组分含量和所述辅固体配料的添加量；所述添加量为所述辅固体配料与所述主固体配料的质量比。

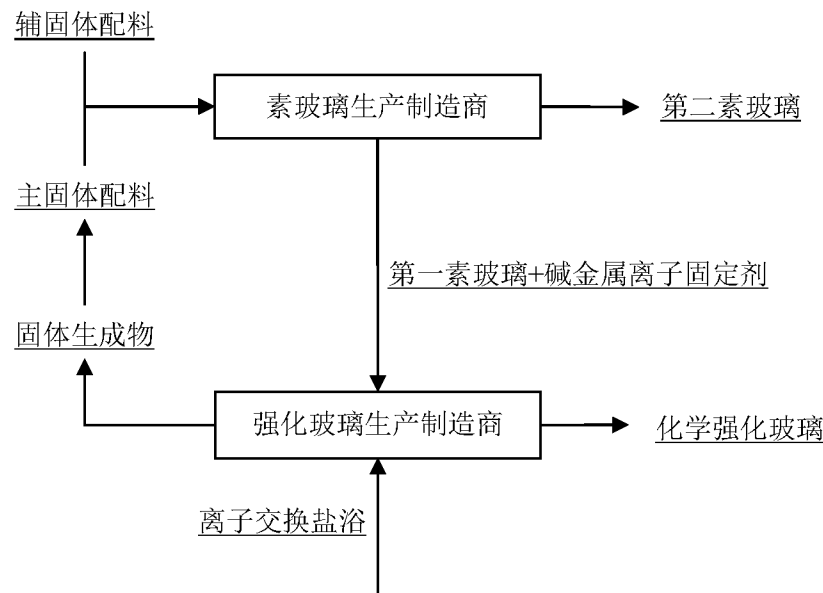


图 1

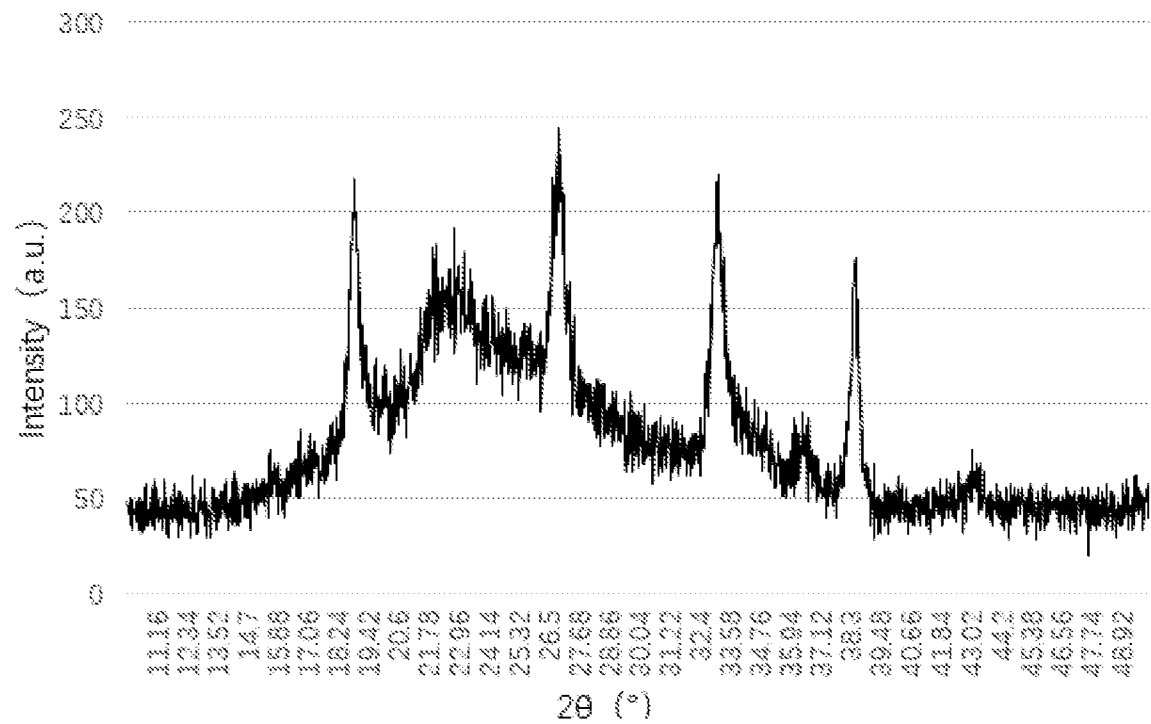


图 2

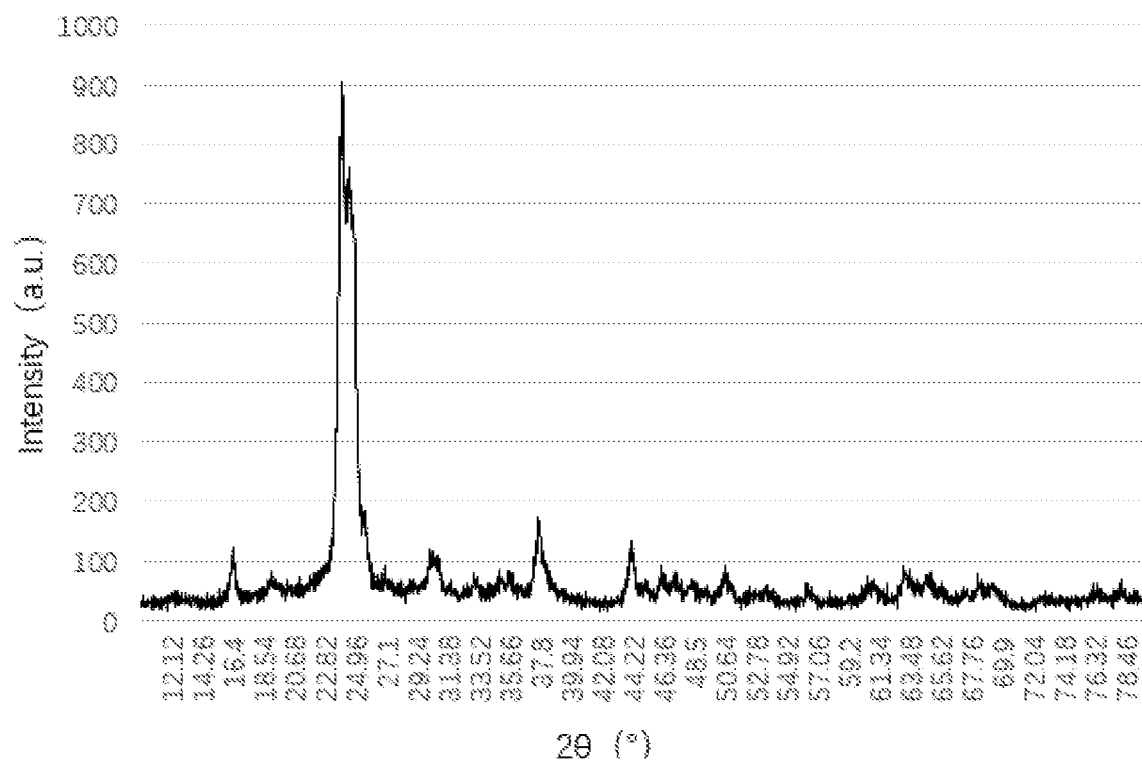


图 3

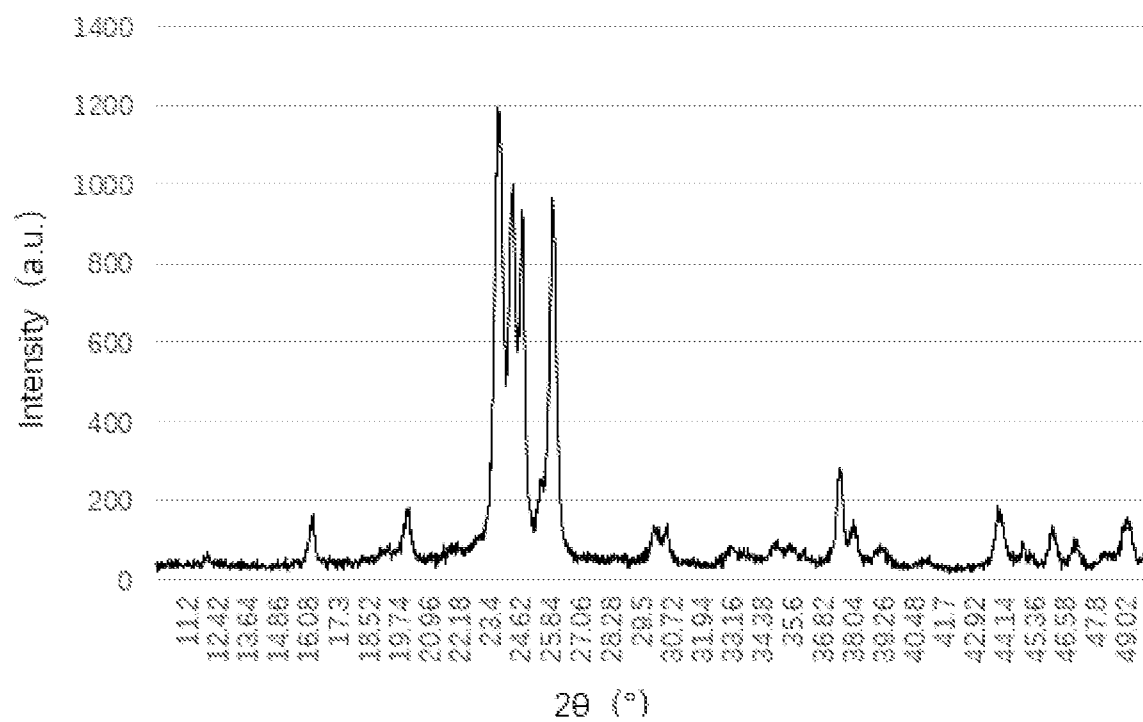


图 4

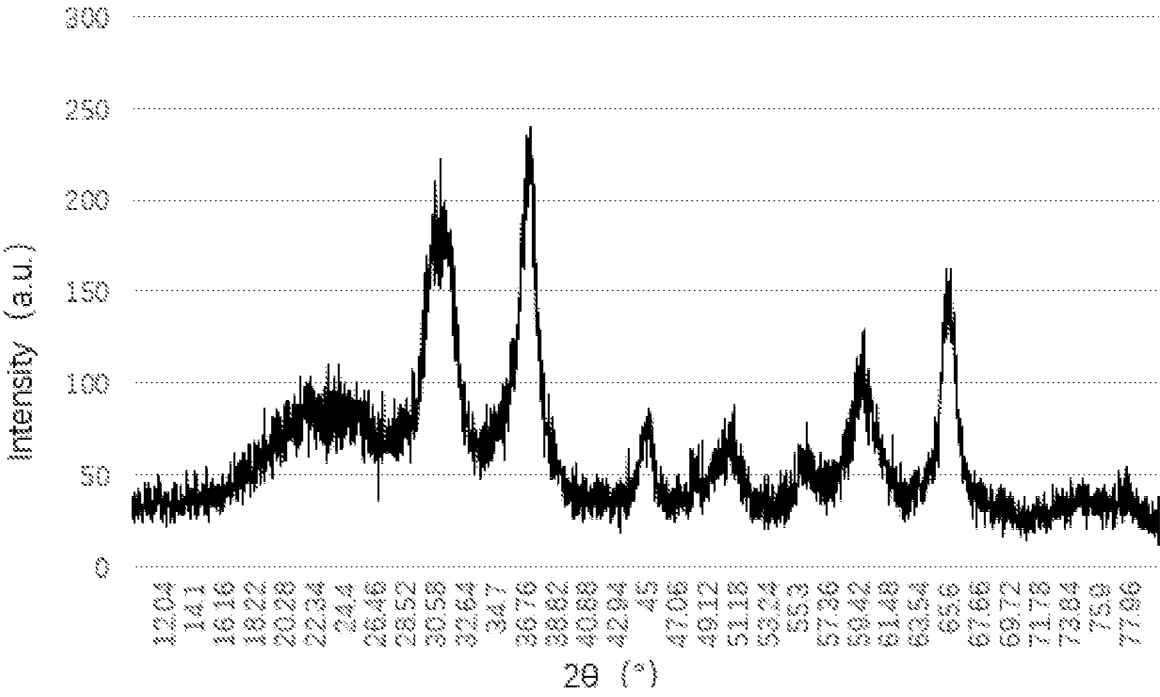


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/122721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 21/00(2006.01)i; C03B 27/03(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)

C03C21; C03B27

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)

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, TWABS, JPABS, USTXT: 北京大学深圳研究生院, 深圳市东丽华科技有限公司, 胡伟, 孟鸿, 碱金属, Li, Na, K, 玻璃, 离子交换, 沉淀, 固体, 循环, 固定, alkali, glass, ion, exchange, recycl+, solid, sediment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 0139902 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE et al.) 07 June 2001 (2001-06-07) description, page 5, line 21 to page 6, line 19	1-18
Y	GB 1218093 A (GLAVERBEL) 06 January 1971 (1971-01-06) description, page 4, lines 33-45	1-18
A	WO 2017150659 A1 (UNIVERSITY OF FUKUI) 08 September 2017 (2017-09-08) entire document	1-18
A	US 2022048020 A1 (CORNING INC.) 17 February 2022 (2022-02-17) entire document	1-18
A	JP 2018100910 A (EHIME UNIVERSITY) 28 June 2018 (2018-06-28) claims 1-22	1-18
A	CN 102992600 A (HOYA CORP.) 27 March 2013 (2013-03-27) claims 1-9	1-18
A	CN 114787095 A (CORNING INC.) 22 July 2022 (2022-07-22) entire document	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 December 2022

Date of mailing of the international search report

22 December 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/122721

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 1329124 A (CORNING GLASS WORKS) 07 June 1963 (1963-06-07) entire document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/122721

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
WO	0139902	A1	07 June 2001	EP	1250197	A1	23 October 2002
				JP	2003515448	A	07 May 2003
				FR	2801521	A1	01 June 2001
GB	1218093	A	06 January 1971	CH	490287	A	15 May 1970
				FR	1581492	A	19 September 1969
				NO	123238	B	18 October 1971
				DE	1771232	A1	23 December 1971
				SE	351415	B	27 November 1972
				YU	97468	A	31 August 1974
				AT	288622	B	10 March 1971
				NL	6803908	A	28 October 1968
				BE	712091	A	15 July 1968
				FI	49148	B	31 December 1974
WO	2017150659	A1	08 September 2017	JP	2017155285	A	07 September 2017
US	2022048020	A1	17 February 2022	WO	2022039932	A1	24 February 2022
JP	2018100910	A	28 June 2018	None			
CN	102992600	A	27 March 2013	MY	169296	A	21 March 2019
				US	2013061636	A1	14 March 2013
				PH	12012000258	A1	01 June 2015
				JP	2013067554	A	18 April 2013
CN	114787095	A	22 July 2022	US	2021163349	A1	03 June 2021
				WO	2021113237	A1	10 June 2021
				TW	202128590	A	01 August 2021
FR	1329124	A	07 June 1963	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/122721

A. 主题的分类

C03C 21/00(2006.01)i; C03B 27/03(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)

C03C21; C03B27

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))

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, TWABS, JPABS, USTXT; 北京大学深圳研究生院, 深圳市东丽华科技有限公司, 胡伟, 孟鸿, 碱金属, Li, Na, K, 玻璃, 离子交换, 沉淀, 固体, 循环, 固定, alkali, glass, ion, exchange, recycl+, solid, sediment

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
Y	WO 0139902 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE等) 2001年6月7日 (2001 - 06 - 07) 说明书第5页第21行-第6页第19行	1-18
Y	GB 1218093 A (GLAVERBEL) 1971年1月6日 (1971 - 01 - 06) 说明书第4页第33-45行	1-18
A	WO 2017150659 A1 (UNIV. FUKUI) 2017年9月8日 (2017 - 09 - 08) 全文	1-18
A	US 2022048020 A1 (CORNING INC.) 2022年2月17日 (2022 - 02 - 17) 全文	1-18
A	JP 2018100910 A (UNIV. EHIME) 2018年6月28日 (2018 - 06 - 28) 权利要求1-22	1-18
A	CN 102992600 A (HOYA株式会社) 2013年3月27日 (2013 - 03 - 27) 权利要求1-9	1-18
A	CN 114787095 A (康宁股份有限公司) 2022年7月22日 (2022 - 07 - 22) 全文	1-18

☒ 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

2022年12月9日

国际检索报告邮寄日期

2022年12月22日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(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

杨慧

电话号码 86-10-53962890

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
A	FR 1329124 A (CORNING GLASS WORKS) 1963年6月7日 (1963 - 06 - 07) 全文	1-18

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/122721

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)
WO	0139902	A1	2001年6月7日	EP	1250197	A1	2002年10月23日
				JP	2003515448	A	2003年5月7日
				FR	2801521	A1	2001年6月1日
GB	1218093	A	1971年1月6日	CH	490287	A	1970年5月15日
				FR	1581492	A	1969年9月19日
				NO	123238	B	1971年10月18日
				DE	1771232	A1	1971年12月23日
				SE	351415	B	1972年11月27日
				YU	97468	A	1974年8月31日
				AT	288622	B	1971年3月10日
				NL	6803908	A	1968年10月28日
				BE	712091	A	1968年7月15日
				FI	49148	B	1974年12月31日
WO	2017150659	A1	2017年9月8日	JP	2017155285	A	2017年9月7日
US	2022048020	A1	2022年2月17日	WO	2022039932	A1	2022年2月24日
JP	2018100910	A	2018年6月28日	无			
CN	102992600	A	2013年3月27日	MY	169296	A	2019年3月21日
				US	2013061636	A1	2013年3月14日
				PH	12012000258	A1	2015年6月1日
				JP	2013067554	A	2013年4月18日
CN	114787095	A	2022年7月22日	US	2021163349	A1	2021年6月3日
				WO	2021113237	A1	2021年6月10日
				TW	202128590	A	2021年8月1日
FR	1329124	A	1963年6月7日	无			