

(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
2023 年 11 月 9 日 (09.11.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/213103 A1

(51) 国际专利分类号:

C04B 30/00 (2006.01) **C04B 18/14** (2006.01)
C04B 18/04 (2006.01) **C04B 22/00** (2006.01)
C04B 18/08 (2006.01) **C04B 18/16** (2023.01)
C04B 18/12 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/074768

(22) 国际申请日: 2023 年 2 月 7 日 (07.02.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202210487338.9 2022年5月6日 (06.05.2022) CN

(71) 申请人: 山东大学(SHANDONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。山东高速集团有限公司(SHANDONG HIGH-SPEED GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省济南市历下区龙奥北路 8 号, Shandong 250101 (CN)。

(72) 发明人: 张洪智(ZHANG, Hongzhi); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。李志杰(LI, Zhijie); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。

路 27 号, Shandong 250199 (CN)。邵滢璇(SHAO, Yingxuan); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。凌一峰(LING, Yifeng); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。刘志强(LIU, Zhiqiang); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。陈晨(CHEN, Chen); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。葛智(GE, Zhi); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。孙仁娟(SUN, Renjuan); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。管延华(GUAN, Yanhua); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。

(74) 代理人: 北京东方盛凡知识产权代理有限公司 (BEIJING DONGFANGSHENGFAN IP AGENCY CO., LTD.); 中国北京市海淀区上地信息路 1 号 1 号楼 21 层 2101, Beijing 100084 (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,

(54) Title: CONCRETE REGENERATED POWDER CARBONIZED BRICK AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种混凝土再生粉体碳化砖及其制备方法

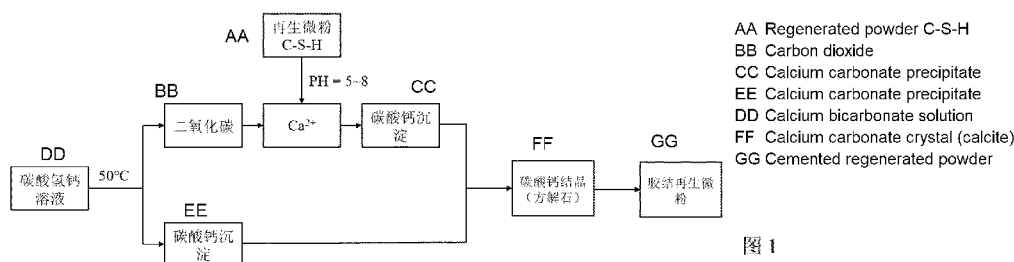


图 1

(57) Abstract: A concrete regenerated powder carbonized brick and a preparation method therefor, relating to the field of concrete materials. The preparation method comprises: adding a set A into a liquid storage tank; introducing a set B into the liquid storage tank to react with a solid waste solution to generate a calcium bicarbonate solution; filling regenerated powder into a forming die, decomposing the calcium bicarbonate solution by heating, reacting generated carbon dioxide with calcium ions leached by C-S-H gel in the regenerated powder to generate calcium carbonate, and precipitating, crystallizing and cementing the calcium carbonate and calcium carbonate generated by decomposing the calcium bicarbonate solution in the die to generate strength of the regenerated powder. An industrial solid waste is used for providing a calcium source, carbonate ions generated by dissolving an industrial waste gas containing carbon dioxide in water are reacted with the calcium ions dissolved in the industrial solid waste to prepare the calcium bicarbonate solution, and the calcium bicarbonate solution is introduced into the forming die containing the regenerated powder to generate the carbonized brick, such that the carbon dioxide preservation rate is higher, and the prepared carbonized brick has the characteristics of good economy, high production efficiency, no need of calcination and pressing, and environmental friendliness.

GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, 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, ME, 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)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种混凝土再生粉体碳化砖及其制备方法, 属于混凝土材料领域, 包括: 将组集A加入贮液池; 将组集B通入贮液池中与固废溶液反应生成碳酸氢钙溶液; 将再生粉体填入成型模具中, 碳酸氢钙溶液受热分解, 生成的二氧化碳与再生粉体中C-S-H凝胶浸出的钙离子反应, 生成碳酸钙, 并与碳酸氢钙溶液分解产生的碳酸钙一起在模具中沉淀、结晶和胶结, 再生粉体产生强度。以工业固体废弃物提供钙源, 使含二氧化碳的工业废气溶于水产生的碳酸根离子与工业固体废弃物中溶出的钙离子反应制成碳酸氢钙溶液, 并通入含再生粉体的成型模具生成碳化砖, 二氧化碳封存率较高, 制得的碳化砖具有经济性好, 生产效率高, 无需煅烧、压制, 绿色环保的特点。

一种混凝土再生粉体碳化砖及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种混凝土再生粉体碳化砖及其制备方法，属于混凝土材料技术领域。

背景技术

伴随我国城镇化建设进程的加快，不可避免地对原有建筑物进行拆除、改造和重建，随着建筑施工项目数量越来越多，产生的废弃混凝土数量也在不断增加，其垃圾资源化的方式主要为粉碎再利用。目前，废弃混凝土经过科学的技术处理而产生的再生粗、细骨料制备的再生混凝土及砂浆等材料，在力学性能上可以达到普通混凝土的要求并应用到建筑、道路、桥梁工程中。然而，针对废弃混凝土经逐级破碎、粉磨后产生的一定细度的再生粉体的回收研究并不充分，直接丢弃会造成资源浪费，另外，由于其粒径较小(一般定义为 $<0.16\text{mm}$)且容易漂浮于空气中，会造成大气污染，危及人类健康。因此，提高废弃混凝土再生粉体的利用效率，对降低二次环境污染和资源浪费有重要意义。

目前，全球范围内空气中的二氧化碳浓度日益升高，造成严重气候变化。为实现“碳中和”目标，有效缓解全球变暖，在大力开展新能源研发、应用的同时，还需要安全、有效、经济的实现二氧化碳捕捉、封存。在传统的烧结砖生产工艺中，人工干燥及焙烧环节所排放大气污染物总量较高，随着时间的推移，国家关于砖瓦工业大气污染物的排放标准日益严格，大气污染防治工作已成为制约砖瓦行业可持续、高质量发展的主要因素。“碳化砖”是一种非烧结砖，砖坯中的氢氧化钙在富含二氧化碳的环境中，发生碳化反应生成碳酸钙，从而获得强度。碳化砖的生产可有效实现对工业废渣和废气的循环利用，且产品强度高、无需煅烧、绿色环保。然而，现有的碳化砖制备方法通常采用碳化养护技术，二氧化碳气体扩散至混凝土基体的速率较慢，且二氧化碳封存率不高，造成了废弃资源再生利用率不足、生产时间较长等问题。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供一种混凝土再生粉体碳化砖及其制备方法，以工业固体废弃物提供钙源，基于液相碳酸化技术原理，使含二氧化碳的工业废气溶于水产生的碳酸根离子与工业固体废弃物中溶出的钙离子反应制成碳酸氢钙溶液，并通入含再生粉体的成型模具生成碳化砖，二氧化碳封存率较高，制得的碳化砖具有经济性好，生产效率高，无需煅烧、压制，绿色环保的特点。

本发明的技术方案如下：

一种混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，包括以下步骤：

(1)称取一定质量组集A，并加入带有去离子水的贮液池中作为钙离子源，其中，组集A为工业固废材料；

(2)将组集B中一种或多种气体通入贮液池中，控制气体流速 $0.30\sim 0.60\text{L/min}$ ，优选为 0.30L/min ，开启搅拌装置，设置有搅拌棒，搅拌速率为 $700\sim 1000\text{r/min}$ ，优选为 700r/min ，与固废溶液反应生成碳酸氢钙溶液，贮液池温度保持在 $4\sim 8^{\circ}\text{C}$ ，优选为 4°C ，在该温度下，钙离子溶解度高且利于方解石形成，当贮液池内pH值降低至 $6.0\sim 6.3$ 并保持不变时，贮液池中固废材料水解基本完成，封存二氧化碳已到达饱和状态，可暂时停止气体通入，更换贮液池中新的组集A，其中，组集B即碳酸氢根源，为空气或含有二氧化碳的工业废气等；

(3)称取组集C，即再生粉体，填入成型模具中，成型模具与贮液池通过管道连接，管道上设置有水泵，该水泵将贮液池中的碳酸氢钙溶液循环泵入成型模具中，溶液流速为 $1.0\text{m/s}\sim 3.0\text{m/s}$ ，适宜的流速可以保证通入成型模具的碳酸氢钙溶液充分受热分

解, 并进行后续沉淀结晶反应, 溶液流速过快可能造成部分碳酸氢钙溶液未发生分解或沉淀便流出成型模具, 降低转化效率; 流速过慢可能导致生产时间过长, 降低碳化砖制备效率;

控制成型模具温度为 45~55℃, 优选为 50℃, 碳酸氢钙溶液受热分解, 生成的二氧化碳与再生粉体中 C-S-H 凝胶浸出的钙离子发生反应, 生成碳酸钙, 并与碳酸氢钙溶液分解产生的碳酸钙一起在模具中沉淀、结晶和胶结再生粉体产生强度;

(4) 当溶液流入成型模具处的压强达到 1.5~3MPa 时, 优选为 1.5MPa, 表示成型模具中再生粉体已胶结成型并产生强度, 此时关闭水泵, 停止输送碳酸氢钙溶液;

由实例可判断该碳化砖最终抗压强度约 15MPa 左右, 即拟定当压强为碳化砖抗压强度的 1/10 到 1/5 时, 方解石已胶结再生粉体并搭建起网状结构, 产生强度, 通入的碳酸氢钙溶液量已足够, 此时可以停止通入溶液;

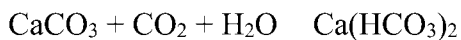
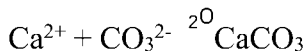
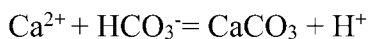
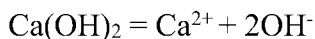
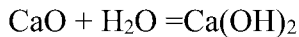
(5) 由于再生粉体与方解石颗粒均紧密堆积, 方解石颗粒间存在牢固的机械咬合作用, 可使成型模具中组集 C 材料迅速胶结, 无需压制成型。停止碳酸氢钠溶液通入后, 等待约 30min 后即可脱模, 无需进行养护, 在自然条件下晾干即可投入使用。

上述采用废弃混凝土再生粉体制备碳化砖的方法中, 由组集 A 固废材料矿化封存二氧化碳至碳化砖成型投入使用, 历时约 3~5 小时, 可有效节约生产时间。

本发明的原理为:

碳酸化反应原理涉及一系列物理吸附和扩散过程, 基于气-液-固相反应理论, 该过程可大致分为四个阶段: 首先在常温常压状态下, 工业固体废弃物中的钙基活性物质溶解, 在水介质中发生水解, 释放出氢氧根离子, 使浆液 pH 值上升, 浆液表现出强碱性从而有很强的捕捉、封存二氧化碳能力; 二氧化碳溶于水生成碳酸, 与浆液中氢氧根离子和钙离子迅速反应, 导致浆液 pH 值开始下降并生成碳酸钙沉淀; 之后固废材料水解产生氢氧根离子的速率基本与碳酸氢根电离出氢离子的速率持平, 浆液 pH 值保持相对稳定; 随着矿化反应不断进行, 水解产生氢氧根离子的速率逐渐低于二氧化碳通入产生氢离子的速率, 浆液 pH 值逐渐下降至保持不变时, 碳酸化反应基本完成。

随着二氧化碳过量通入, 浆液呈弱酸性, 碳酸钙沉淀逐渐消失, 转化为碳酸氢钙, 即下式反应:



碳酸氢钙溶液在成型模具 50℃ 左右温度条件下, 发生分解, 产生二氧化碳与碳酸钙沉淀。在 pH=5~8 条件下, 再生粉体中 C-S-H 凝胶结构不稳定导致钙元素浸出, 并与碳酸氢钙分解产生的二氧化碳发生反应, 生成碳酸钙沉淀。沉淀下来的碳酸钙在温湿条件下形成结晶体(方解石)。该结晶体与再生粉体混合后, 在间隙中生长发育从而

填充孔隙，胶结再生粉体并互相搭建形成网状结构，最终形成强度，再生粉体基于紧密堆积原理确定颗粒级配，可有效提高浆体密度。

优选的，所述组集 A 包括电石渣、粉煤灰、钢渣、脱硫石膏、粒化高炉矿渣、尾矿、煤矸石等含钙工业固废材料中的任意一种或多种组合。

根据组集 A 中材料钙、铝、镁等元素占比，确定各组分质量占比，计算公式如下：

$$y_{Ca} = \frac{xN}{0.045} + 0.516(M - x)$$

式中， y_{Ca} 为组集 A 中所有固废材料所含钙量之和； x 为组集 A 中含钙量最高的固废材料的质量； N 表示组集 A 中含钙量最高的固废材料中钙元素所占比例； $xN/0.045$ 表示组集 A 中含钙量最高的固废材料中钙元素含量；0.045 为根据组集 A 中含钙量最高的固废材料含钙量所推导出的经验系数； M 为组集 A 中所有固废材料总质量； $0.516(M - x)$ 为组集 A 中其它固废材料含钙量之和，0.516 为根据组集 A 中其他固废材料含钙元素比例总和推导出的经验系数。

由于固废材料来源不同，化学组成中各成分占比有时会有较大差异，成分复杂，该经验系数具有修正作用，提高公式对多种类型的固废材料的适用性。

经验系数 0.045、0.516 为基于多组固废材料钙元素含量数据，在软件中拟合得到，由于由大量数据分析得到，具有代表性。

根据公式确定了组集 A 中含钙量最高的固废材料的质量后，选定硅、镁元素的适当含量，通过下式可确定其他固废材料的质量：

$$y_{Si} = \frac{xN}{1.95} + Z(M - x)$$

$$y_{Mg} = \frac{xN}{10.14} + E(M - x)$$

式中， y_{Si} 、 y_{Mg} 分别为组集 A 中所有固废材料中硅元素含量、镁元素含量； Z 为所选固废材料中硅元素所占比例； E 为所选用固废材料中镁元素所占比例； $xN/1.95$ 、 $xN/10.14$ 分别表示组集 A 中含钙量最高的固废材料所含硅元素、镁元素量，其中 1.95、10.14 分别为经验系数； $Z(M - x)$ 、 $E(M - x)$ 分别表示其他固废材料中硅元素、镁元素含量。两部分相加，即可得到组集 A 中所有固废材料所含硅、镁元素量之和。

同上，经验系数 1.95、10.14 为基于多组固废材料硅、镁元素含量数据，在软件中拟合得到，由于由大量数据分析得到，具有代表性。

优选的，所述再生粉体，其主要成分为二氧化硅、氢氧化钙、硅铝酸钙和钙矾石等；

优选的，充分水化后的再生粉体中 C-S-H 凝胶占约总体积 70%，氢氧化钙约占总体积 20%。

优选的，所述贮液池连接有 pH 监测仪和温度控制器，通过温度控制器使贮液池温度保持稳定，通过 pH 监测仪监测贮液池的 pH 值变化，以调控二氧化碳通入时间。

优选的，所述贮液池和成型模具之间连接有进液主管和出液主管，水泵设置于进液主管上，所述进液主管靠近成型模具处设置有管道压强监测仪；

所述成型模具内包括多个与所制备的碳化砖尺寸等大的格子，尺寸可为 240mm×115mm×53mm，240mm×115mm×180mm，180mm×180mm×90mm 等，再生粉体的颗粒级配满足最紧密堆积状态，填入格子后呈均匀密实状态，粉体不易漂浮，无需将再生粉体制成湿物料装入成型模具中；

每个格子周围设置有加热管，且每一格子均设置有进液支管和出液支管，多个进液支管与进液主管连接，多个出液支管与出液主管连接。水泵将碳酸氢钙溶液循环泵送进成型模具，进入成型模具后，碳酸氢钙溶液流经各管道分支，进入每一格内。

优选的，依据 GB/T 2452-2012《砌墙砖试验方法》测试所制碳化砖抗压强度与吸水率，基于碳化砖热重试验结果计算碳捕捉率，如下述公式：

$$\eta_{\text{co}_2} = \frac{\frac{w(\text{CO}_2)}{1-w(\text{CO}_2)} \times \frac{M_{\text{Ca}}}{M_{\text{CO}_2}}}{Q_{\text{Ca}}} \times 100\%$$

式中, $w(\text{CO}_2)$ 为碳化砖中二氧化碳的质量分数; M_{Ca} 和 M_{CO_2} 分别代表钙和二氧化碳的摩尔质量; Q_{Ca} 为碳酸化前(即放入贮液池前, 未参加任何反应的固废材料)工业固废材料中钙的质量分数。

再生粉体符合最紧密堆积理论, 颗粒间空隙最小, 所制碳化砖整体更均匀、密实。基于 Andreasen 紧密堆积理论来评价颗粒级配, 最紧密堆积状态下的粒度分布为:

$$U(D) = 100 \left(\frac{D}{D_1} \right)^n$$

式中, $U(D)$ 为粒径小于 D 的颗粒体积分数, %; D 为颗粒粒径, μm ; D_1 为体系中最大颗粒的粒径, μm ; n 为分布指数, 取 $1/3$ 。

再生粉体最紧密堆积状态下的粒度分布如表 2 所示, 再生粉体的颗粒级配满足图 2 时, 颗粒分布为最紧密堆积状态:

表 2: Andreasen 分布最紧密堆积状态下的再生粉体颗粒级配 ($D_{\text{max}} = 31.6 \mu\text{m}$)

粒径/ μm	0~2.4	2.4~2.9	2.9~4.5	4.5~10.1	10.1~20.9	20.9~31.6
体积/%	42.35	2.76	7.11	16.15	18.76	12.87
累积体积 /%	42.35	45.11	52.22	68.37	87.13	100

组集 C 即再生粉体颗粒级配应满足最紧密堆积状态, 如表 2 所示, 氧化钙、二氧化硅含量为 17.51~29.20wt%、27.80~43.26wt%, 所述再生粉体的化学组成中主要包括氧化钙与二氧化硅, 二氧化硅是再生粉体中最主要的晶相成分。由废弃混凝土制成的再生粉体中已有氢氧化钙、硅铝酸钙和钙矾石等水化产物, 主要以凝胶体形式存在, 不同废弃混凝土水化程度差异较大, 导致水化产物含量差异较大。

优选的, 所述组集 A 包括电石渣、粉煤灰和钢渣, 其中按质量份, 所述电石渣为 30 份、粉煤灰为 35 份、钢渣 20;

贮液池中水 51 份, 贮液池中水: 组集 A=0.6, 组集 C 中再生粉体 30 份。

优选的, 所述组集 A 包括电石渣、粉煤灰和钢渣, 其中按质量份, 所述电石渣为 33 份、粉煤灰为 30 份、钢渣 20;

贮液池中水 51 份, 贮液池中水: 组集 A=0.6, 组集 C 中再生粉体 30 份。

优选的, 所述组集 A 包括电石渣、粉煤灰和脱硫石膏, 其中按质量份, 所述电石渣为 30 份、粉煤灰为 30 份、脱硫石膏 25;

贮液池中水 51 份, 贮液池中水: 组集 A=0.6, 组集 C 中再生粉体 30 份。

电石渣成分包括 79.68~84.90wt% CaO 、1.56~3.28wt% SiO_2 、2.20~2.29wt% Al_2O_3 、0.19~0.73wt% MgO 、8.80~16.37wt% 其它。

粉煤灰成分包括 3.42~8.45wt% CaO 、45.71~48.10wt% SiO_2 、23.20~31.34wt% Al_2O_3 、2.47~3.17wt% Na_2O 、0.57~3.97wt% MgO 、4.97~24.63wt% 其它。

钢渣成分包括 40.61~43.15wt% CaO 、12.12~15.28wt% SiO_2 、4.72~5.31wt% Al_2O_3 、6.95~7.02wt% Fe_2O_3 、10.35~11.62wt% FeO 、10.34~12.39wt% MgO 、1.21~2.52wt% MnO 、2.71~13.7wt% 其它。

一种混凝土再生粉体碳化砖, 由上述方法制备得到。

本发明以电石渣、粉煤灰、钢渣、脱硫石膏、粒化高炉矿渣、尾矿、煤矸石等工业固体废弃物提供钙源, 基于液相碳酸化技术原理, 使含二氧化碳的工业废气溶于水

产生的碳酸根离子与工业固体废弃物中溶出的钙离子反应，制成碳酸氢钙溶液，溶解度高，有效增加了二氧化碳封存量与转化率；将碳酸氢钙溶液通入含再生粉体的成型模具后，碳酸氢钙受热分解，反应接触面积大，速率快，产生的二氧化碳与碳酸钙沉淀，二氧化碳与成型模具中废弃混凝土再生粉体析出的钙离子反应同样生成碳酸钙沉淀，碳酸钙沉淀经结晶、聚合和胶结紧密堆积状态下的再生粉体，使制品产生强度，最终制得一种经济性好、生产效率高、无需煅烧、绿色环保的碳化砖，各方面性能均能满足国家标准要求的建筑材料，对实现“碳减排”目标具有现实作用。

值得注意的是，本发明所使用的仪器，如温度控制器、pH 监测仪、管道压强监测仪等，均可采用市售机型，不影响本发明的实施。

本发明未详尽之处，均可采用现有技术。

本发明的有益效果为：

(1) 本发明采用由废弃混凝土破碎、粉磨而成的再生粉体与粉煤灰、电石渣等工业固体废弃物，原料成本较低。粒径细小的再生粉体有利于其微集料填充效应的发挥；再生粉体的比表面积和颗粒细度一般大于常用水泥，有利于激发其活性，且工艺设备简单，有益于工业化生产。

(2) 本发明选用最紧密堆积状态下的再生粉体颗粒级配，碳酸钙沉淀结晶形成紧密堆积的方解石颗粒，使得碳化砖产品密实，抗压强度高且强度稳定。

(3) 与传统碳化砖生产工艺对比：现有的碳化砖制备工艺，多是将成型试件脱模后放入碳化室进行碳化养护至少 3h 甚至多天后制得砖体，生产时间较长，且二氧化碳气体扩散到混凝土基体的过程较为缓慢，固碳率较低，造成资源再生利用不充分、生产效率较低。本发明采用溶于水中的固废材料提供钙源，将二氧化碳气体固定转化为液态，溶解度高，可以有效提升二氧化碳固定率，碳酸钙结晶聚合、胶结再生粉体，省略碳化养护环节，成型脱模后即可立即投入使用，有效缩短生产时间。

(4) 本发明可以永久捕捉、封存工业生产过程中产生的温室气体二氧化碳，且制备过程中无需煅烧，不排放任何污染性气体，有益于缓解温室效应，实现“碳减排”与资源再生利用，保护环境。

附图说明

图 1 为本发明的原理示意图；

图 2 为混凝土再生粉体碳化砖的制备过程示意图；

图中，1-贮液池，2-工业固废材料，3-搅拌棒，4-成型模具，5-水泵，6-碳化砖，7-pH 监测仪，8-温度控制器，9-进液主管，10-出液主管，11-管道压强监测仪，12-加热管，13-再生粉体。

具体实施方式：

为使本发明要解决的技术问题、技术方案和优点更加清楚，下面将结合附图及具体实施例进行详细描述，但不仅限于此，本发明未详尽说明的，均按本领域常规技术。

实施例 1：

一种混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，如图 1-2 所示，包括以下步骤：

(1) 称取一定质量组集 A，并加入带有去离子水的贮液池 1 中作为钙离子源，其中，组集 A 为工业固废材料 2；

(2) 将组集 B 中一种或多种气体通入贮液池 1 中，控制气体流速为 0.30L/min，开启搅拌装置，如图 2 所示，设置有搅拌棒 3，搅拌速率为 700r/min，与固废溶液反应生成碳酸氢钙溶液，贮液池温度保持在 4℃，在该温度下，钙离子溶解度高且利于方解石形成，当贮液池 1 内 pH 值降低至 6.0~6.3 并保持不变时，贮液池中固废材料水解基本完成，封存二氧化碳已到达饱和状态，可暂时停止气体通入，更换贮液池中新的组集 A，其中，组集 B 即碳酸氢根源，为空气或含有二氧化碳的工业废气等；

(3) 称取组集 C，即再生粉体 13，填入成型模具 4 中，成型模具 4 与贮液池 1 通过管道连接，管道上设置水泵 5，该水泵 5 将贮液池中的碳酸氢钙溶液循环泵入成型模具中，溶液流速为 1.0m/s~3.0m/s，适宜的流速可以保证通入成型模具的碳酸氢钙溶

液充分受热分解，并进行后续沉淀结晶反应，溶液流速过快可能造成部分碳酸氢钙溶液未发生分解或沉淀便流出成型模具，降低转化效率；流速过慢可能导致生产时间过长，降低碳化砖制备效率；

控制成型模具温度为 50℃，碳酸氢钙溶液受热分解，生成的二氧化碳与再生粉体中 C-S-H 凝胶浸出的钙离子发生反应，生成碳酸钙，并与碳酸氢钙溶液分解产生的碳酸钙一起在模具中沉淀、结晶和胶结再生粉体产生强度；

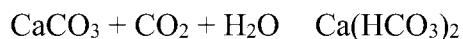
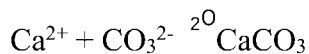
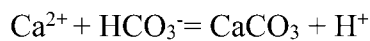
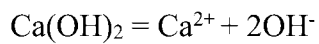
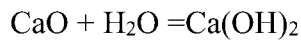
(4) 当溶液流入成型模具 4 处的压强达到 1.5MPa，表示成型模具中再生粉体已胶结成型并产生强度，生成碳化砖 6，此时关闭水泵，停止输送碳酸氢钙溶液；

(5) 由于再生粉体与方解石颗粒均紧密堆积，方解石颗粒间存在牢固的机械咬合作用，可使成型模具中组集 C 材料迅速胶结，无需压制成型。停止碳酸氢钠溶液通入后，等待约 30min 后即可脱模，无需进行养护，在自然条件下晾干即可投入使用。

本发明的原理为：

碳酸化反应原理涉及一系列物理吸附和扩散过程，基于气-液-固相反应理论，该过程可大致分为四个阶段：首先在常温常压状态下，工业固体废弃物中的钙基活性物质溶解，在水介质中发生水解，释放出氢氧根离子，使浆液 pH 值上升，浆液表现出强碱性从而有很强的捕捉、封存二氧化碳能力；二氧化碳溶于水生成碳酸，与浆液中氢氧根离子和钙离子迅速反应，导致浆液 pH 值开始下降并生成碳酸钙沉淀；之后固废材料水解产生氢氧根离子的速率基本与碳酸氢根电离出氢离子的速率持平，浆液 pH 值保持相对稳定；随着矿化反应不断进行，水解产生氢氧根离子的速率逐渐低于二氧化碳通入产生氢离子的速率，浆液 pH 值逐渐下降至保持不变时，碳酸化反应基本完成。

随着二氧化碳过量通入，浆液呈弱酸性，碳酸钙沉淀逐渐消失，转化为碳酸氢钙，即下式反应：



碳酸氢钙溶液在成型模具 50℃ 左右温度条件下，发生分解，产生二氧化碳与碳酸钙沉淀。在 pH=5~8 条件下，再生粉体中 C-S-H 凝胶结构不稳定导致钙元素浸出，并与碳酸氢钙分解产生的二氧化碳发生反应，生成碳酸钙沉淀。沉淀下来的碳酸钙在温湿条件下形成结晶体（方解石）。该结晶体与再生粉体混合后，在间隙中生长发育从而填充孔隙，胶结再生粉体并互相搭建形成网状结构，最终形成强度，再生粉体基于紧密堆积原理确定颗粒级配，可有效提高浆体密实度，如图 1 所示。

实施例 2：

一种混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，如实施例 1 所述，所不同的是，组集 A 包括电石渣、粉煤灰、钢渣、脱硫石膏、粒化高炉矿渣、尾矿、煤矸石等含钙工业固废材料中的任意一种或多种组合。

实施例 3：

一种混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，如实施例 1 所述，所不同的是，再生粉体，其主要成分为二氧化硅、氢氧化钙、硅铝酸钙和钙矾石等；

充分水化后的再生粉体中 C-S-H 凝胶占约总体积 70%，氢氧化钙约占总体积 20%。

实施例 4：

一种混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，如实施例 1 所述，所不同的是，贮液池 1 连接有 pH 监测仪 7 和温度控制器 8，通过温度控制器 8 使贮液池温度保持稳定，通过 pH 监测仪 7 监测贮液池的 pH 值变化，以调控二氧化碳通入时间。

贮液池 1 和成型模具 4 之间连接有进液主管 9 和出液主管 10，水泵 5 设置于进液主管上，进液主管 9 靠近成型模具处设置有管道压强监测仪 11；

成型模具 4 内包括多个与所制备的碳化砖尺寸等大的格子，尺寸可为 240mm×115mm×53mm，240mm×115mm×180mm，180mm×180mm×90mm 等，再生粉体的颗粒级配满足最紧密堆积状态，填入格子后呈均匀密实状态，粉体不易漂浮，无需将再生粉体制成湿物料装入成型模具中；

每个格子周围设置有加热管 12，且每一格子均设置有进液支管和出液支管，多个进液支管与进液主管 9 连接，多个出液支管与出液主管 10 连接。水泵 5 将碳酸氢钙溶液循环泵送进成型模具，进入成型模具后，碳酸氢钙溶液流经各管道分支，进入每一格内。

实施例 5：

一种混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，如实施例 1 所述，所不同的是，组集 A 包括电石渣、粉煤灰和钢渣，其中按质量份，所述电石渣为 30 份、粉煤灰为 35 份、钢渣 20；

贮液池中水 51 份，贮液池中水：组集 A=0.6，组集 C 中再生粉体 30 份。

电石渣成分包括 79.68~84.90wt%CaO、1.56~3.28wt%SiO₂、2.20~2.29wt%Al₂O₃、0.19~0.73wt%MgO、8.80~16.37wt%其它。

粉煤灰成分包括 3.42~8.45wt%CaO、45.71~48.10wt%SiO₂、23.20~31.34wt%Al₂O₃、2.47~3.17wt%Na₂O、0.57~3.97wt%MgO、4.97~24.63wt%其它。

钢渣成分包括 40.61~43.15wt%CaO、12.12~15.28wt%SiO₂、4.72~5.31wt%Al₂O₃、6.95~7.02wt%Fe₂O₃、10.35~11.62wt%FeO、10.34~12.39wt%MgO、1.21~2.52wt%MnO、2.71~13.7wt%其它。

实施例 6：

一种混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，如实施例 5 所述，所不同的是，组集 A 包括电石渣、粉煤灰和钢渣，其中按质量份，所述电石渣为 33 份、粉煤灰为 30 份、钢渣 20；

贮液池中水 51 份，贮液池中水：组集 A=0.6，组集 C 中再生粉体 30 份。

实施例 7：

一种混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，如实施例 5 所述，所不同的是，组集 A 包括电石渣、粉煤灰和脱硫石膏，其中按质量份，所述电石渣为 30 份、粉煤灰为 30 份、脱硫石膏 25；

贮液池中水 51 份，贮液池中水：组集 A=0.6，组集 C 中再生粉体 30 份。

实施例 8：

一种混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，如实施例 7 所述，所不同的是，依据 GB/T2452-2012《砌墙砖试验方法》测试所制碳化砖抗压强度与吸水率，基于碳化砖热重试验结果计算碳捕捉率，如下述公式，结果如表 1 所示：

$$\eta_{\text{co}_2} = \frac{\frac{w(\text{CO}_2)}{1 - w(\text{CO}_2)} \times \frac{M_{\text{Ca}}}{M_{\text{CO}_2}}}{Q_{\text{Ca}}} \times 100\%$$

式中， $w(\text{CO}_2)$ 为碳化砖中二氧化碳的质量分数； M_{Ca} 和 M_{CO_2} 分别代表钙和二氧化碳的摩尔质量； Q_{Ca} 为碳酸化前（即放入贮液池前，未参加任何反应的固废材料）工业固废材料中钙的质量分数。

表 1：碳化砖抗压强度、碳捕捉率

编号	抗压强度（MPa）	吸水率（%）	碳捕捉率（%）
实施例 5	13.65	9.0	42.19
实施例 6	15.17	6.0	57.77
实施例 7	14.02	7.0	49.23

再生粉体符合最紧密堆积理论，颗粒间空隙最小，所制碳化砖整体更均匀、密实。基于 Andreasen 紧密堆积理论来评价颗粒级配，最紧密堆积状态下的粒度分布为：

$$U(D)=100\left(\frac{D}{D_1}\right)^n$$

式中， $U(D)$ 为粒径小于 D 的颗粒体积分数，%； D 为颗粒粒径， μm ； D_1 为体系中最大颗粒的粒径， μm ； n 为分布指数，取 $1/3$ 。

再生粉体最紧密堆积状态下的粒度分布如表 2 所示，再生粉体的颗粒级配满足图 2 时，颗粒分布为最紧密堆积状态：

表 2：Andreasen 分布最紧密堆积状态下的再生粉体颗粒级配 ($D_{\text{max}}=31.6\mu\text{m}$)

粒径/ μm	0~2.4	2.4~2.9	2.9~4.5	4.5~10.1	10.1~20.9	20.9~31.6
体积/%	42.35	2.76	7.11	16.15	18.76	12.87
累积体积 /%	42.35	45.11	52.22	68.37	87.13	100

组集 C 即再生粉体颗粒级配应满足最紧密堆积状态，如表 2 所示，氧化钙、二氧化硅含量为 17.51~29.20wt%、27.80~43.26wt%。

实施例 8：

一种混凝土再生粉体碳化砖，如实施例 7 所述的方法制备得到。

以上所述是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明所述原理的前提下，还可以作出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

权利要求书

1. 一种混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 称取一定质量组集 A，并加入带有去离子水的贮液池中作为钙离子源，其中，组集 A 为工业固废材料；

(2) 将组集 B 气体通入贮液池中，控制气体流速 0.30~0.60L/min，开启搅拌装置，与固废溶液反应生成碳酸氢钙溶液，贮液池温度保持在 4~8℃，在该温度下，钙离子溶解度高且利于方解石形成，当贮液池内 pH 值降低至 6.0~6.3 并保持不变时，贮液池中固废材料水解完成，封存二氧化碳已达到饱和状态，暂时停止气体通入，更换贮液池中新的组集 A，其中，组集 B 为空气或含有二氧化碳的工业废气；

(3) 称取组集 C 30 份，即再生粉体，填入成型模具中，成型模具与贮液池通过管道连接，管道上设置有水泵，该水泵将贮液池中的碳酸氢钙溶液循环泵入成型模具中，溶液流速为 1.0m/s~3.0m/s，控制成型模具温度为 45~55℃，碳酸氢钙溶液受热分解，生成的二氧化碳与再生粉体中 C-S-H 凝胶浸出的钙离子发生反应，生成碳酸钙，并与碳酸氢钙溶液分解产生的碳酸钙一起在模具中沉淀、结晶和胶结再生粉体产生强度；

(4) 当溶液流入成型模具处的压强达到 1.5~3MPa 时，表示成型模具中再生粉体已胶结成型并产生强度，此时关闭水泵，停止输送碳酸氢钙溶液；

(5) 等待 30min 后即可脱模，在自然条件下晾干即可投入使用；

根据组集 A 中材料钙、铝、镁等元素占比，确定各组分质量占比，计算公式如下：

$$y_{Ca} = \frac{xN}{0.045} + 0.516(M - x)$$

式中， y_{Ca} 为组集 A 中所有固废材料所含钙量之和； x 为组集 A 中含钙量最高的固废材料的质量； N 表示组集 A 中含钙量最高的固废材料中钙元素所占比例； $xN/0.045$ 表示组集 A 中含钙量最高的固废材料中钙元素含量；0.045 为根据组集 A 中含钙量最高的固废材料含钙量所推导出的经验系数； M 为组集 A 中所有固废材料总质量；0.516(M-x) 为组集 A 中其它固废材料含钙量之和，0.516 为根据组集 A 中其他固废材料含钙元素比例总和推导出的经验系数；

根据公式确定了组集 A 中含钙量最高的固废材料的质量后，选定硅、镁元素的适当含量，通过下式可确定其他固废材料的质量：

$$y_{Si} = \frac{xN}{1.95} + Z(M - x)$$

$$y_{Mg} = \frac{xN}{10.14} + E(M - x)$$

式中， y_{Si} 、 y_{Mg} 分别为组集 A 中所有固废材料中硅元素含量、镁元素含量； Z 为所选固废材料中硅元素所占比例； E 为所选用固废材料中镁元素所占比例； $xN/1.95$ 、 $xN/10.14$ 分别表示组集 A 中含钙量最高的固废材料所含硅元素、镁元素量，其中 1.95、10.14 分别为经验系数； $Z(M-x)$ 、 $E(M-x)$ 分别表示其他固废材料中硅元素、镁元素含量，两部分相加，即可得到组集 A 中所有固废材料所含硅、镁元素量之和；

所述组集 A 包括电石渣、粉煤灰、钢渣、脱硫石膏、粒化高炉矿渣、尾矿、煤矸石中的任意一种或多种组合；

所述再生粉体包括二氧化硅、氢氧化钙、硅铝酸钙和钙矾石；

再生粉体最紧密堆积状态下的粒度分布为：

$$U(D) = 100 \left(\frac{D}{D_1} \right)^n$$

式中， $U(D)$ 为粒径小于 D 的颗粒体积分数，%； D 为颗粒粒径， μm ； D_1 为体系中最大颗粒的粒径， μm ； n 为分布指数，取 1/3。

2. 根据权利要求 1 所述的混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，其特征在于，充分水化后的再生粉体中 C-S-H 凝胶占总体积 70%，氢氧化钙占总体积 20%。

3. 根据权利要求 1 所述的混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，其特征在于，所述贮液池连接有 pH 监测仪和温度控制器，通过温度控制器使贮液池温度保持稳定，通过 pH 监测仪监测贮液池的 pH 值变化，以调控二氧化碳通入时间。

4. 根据权利要求 1 所述的混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，其特征在于，所述贮液池和成型模具之间连接有进液主管和出液主管，水泵设置于进液主管上，所述进液主管靠近成型模具处设置有管道压强监测仪；

所述成型模具内包括多个与所制备的碳化砖尺寸等大的格子，再生粉体的颗粒级配满足最紧密堆积状态，填入格子后呈均匀密实状态；

每个格子周围设置有加热管，且每一格子均设置有进液支管和出液支管，多个进液支管与进液主管连接，多个出液支管与出液主管连接。

5. 根据权利要求 1 所述的混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，其特征在于，所述组集 A 包括电石渣、粉煤灰和钢渣，其中按质量份，所述电石渣为 30 份、粉煤灰为 35 份、钢渣 20；

贮液池中水 51 份，组集 C 中再生粉体 30 份。

6. 根据权利要求 1 所述的混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，其特征在于，所述组集 A 包括电石渣、粉煤灰和钢渣，其中按质量份，所述电石渣为 33 份、粉煤灰为 30 份、钢渣 20；

7. 根据权利要求 1 所述的混凝土再生粉体碳化砖的制备方法，其特征在于，所述组集 A 包括电石渣、粉煤灰和脱硫石膏，其中按质量份，所述电石渣为 30 份、粉煤灰为 30 份、脱硫石膏 25；

8. 一种混凝土再生粉体碳化砖，其特征在于，由权利要求 4 所述方法制备得到。

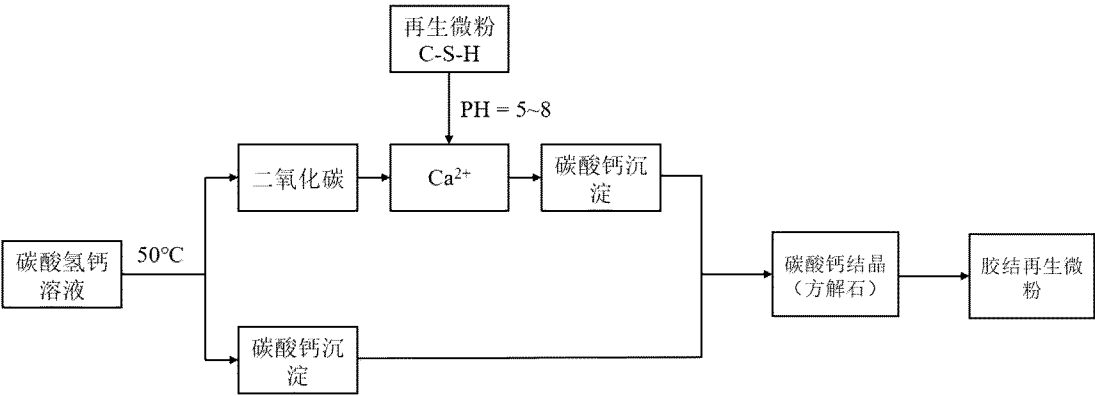


图 1

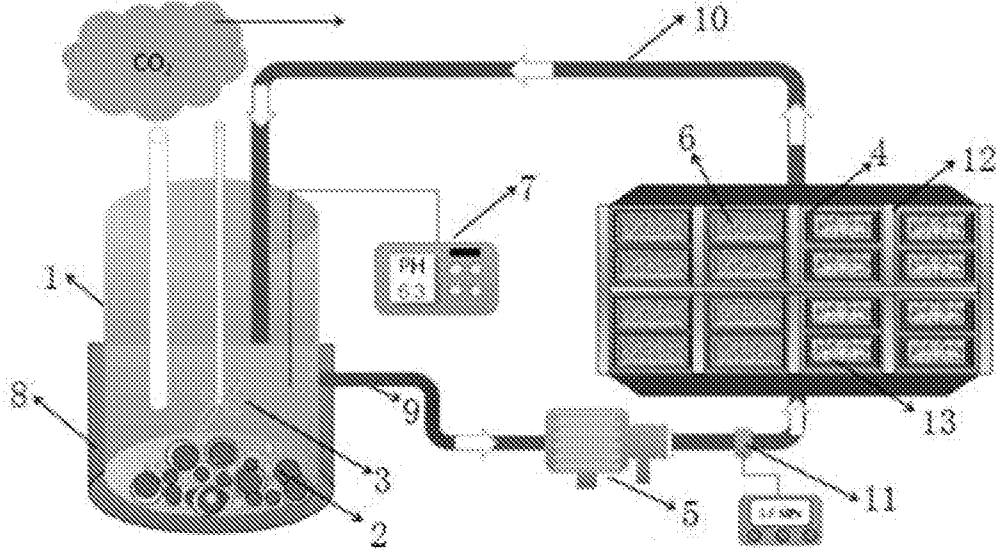


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/074768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 30/00(2006.01)i;C04B 18/04(2006.01)i;C04B 18/08(2006.01)i;C04B 18/12(2006.01)i;C04B 18/14(2006.01)i;C04B 22/00(2006.01)i;C04B 18/16(2023.01)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)

C04B

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, VEN, ENTXT, CNKI, ISI: 碳化, 砖, 混凝土, 再生粉体, 电石渣, 粉煤灰, 钢渣, 硅酸钙凝胶, 碳酸氢钙, 二氧化碳, CO₂, carbonized, brick, concrete, regenerated powder, electrostone slag, fly ash, steel slag, C-S-H gel, calcium bicarbonate, carbon dioxide**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114920538 A (SHANDONG UNIVERSITY et al.) 19 August 2022 (2022-08-19) claims 1-8, and description, p. 3, paragraphs 3-9	1-8
X	CN 112125541 A (HENAN POLYTECHNIC UNIVERSITY) 25 December 2020 (2020-12-25) claims 1-10, and description, paragraphs 4 and 21	1-8
A	CN 111875332 A (HUBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 03 November 2020 (2020-11-03) entire document	1-8
A	CN 112028564 A (TONGJI UNIVERSITY) 04 December 2020 (2020-12-04) entire document	1-8
A	SU 90843 A1 (BARANOV A T; KRIVITSKIY M YA; KUDRYASHEV I T; ROZENFELD L M) 30 November 1950 (1950-11-30) entire document	1-8



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

10 May 2023

Date of mailing of the international search report

13 May 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/074768

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 112318681 A (NANJING FORESTRY UNIVERSITY) 05 February 2021 (2021-02-05) entire document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/074768

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114920538	A	19 August 2022	None			
CN	112125541	A	25 December 2020	CN	112125541	B	01 March 2022
CN	111875332	A	03 November 2020	CN	111875332	B	26 April 2022
CN	112028564	A	04 December 2020	CN	112028564	B	01 February 2022
SU	90843	A1	30 November 1950	None			
CN	112318681	A	05 February 2021	CN	112318681	B	22 October 2021

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/074768

A. 主题的分类 C04B 30/00(2006.01)i;C04B 18/04(2006.01)i;C04B 18/08(2006.01)i;C04B 18/12(2006.01)i;C04B 18/14(2006.01)i;C04B 22/00(2006.01)i;C04B 18/16(2023.01)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) C04B 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, VEN, ENTXT, CNKI, ISI; 碳化, 砖, 混凝土, 再生粉体, 电石渣, 粉煤灰, 钢渣, 硅酸钙凝胶, 碳酸氢钙, 二氧化碳, CO2, carbonized, brick, concrete, regenerated powder, electrostone slag, fly ash, steel slag, C-S-H gel, calcium bicarbonate, carbon dioxide		
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
PX	CN 114920538 A (山东大学等) 2022年8月19日 (2022 - 08 - 19) 权利要求1-8, 说明书第3页第3-9段	1-8
X	CN 112125541 A (河南理工大学) 2020年12月25日 (2020 - 12 - 25) 权利要求1-10, 说明书第4、21段	1-8
A	CN 111875332 A (湖北工业大学) 2020年11月3日 (2020 - 11 - 03) 全文	1-8
A	CN 112028564 A (同济大学) 2020年12月4日 (2020 - 12 - 04) 全文	1-8
A	SU 90843 A1 (BARANOV A T;KRIVITSKIY M YA;KUDRYASHEV I T;ROZENFELD L M;) 1950年11月30日 (1950 - 11 - 30) 全文	1-8
A	CN 112318681 A (南京林业大学) 2021年2月5日 (2021 - 02 - 05) 全文	1-8
☐ 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 2023年5月10日		国际检索报告邮寄日期 2023年5月13日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 谭晓倩 电话号码 (+86) 010-62085050

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/074768

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)
CN	114920538	A	2022年8月19日	无	
CN	112125541	A	2020年12月25日	CN	112125541 B 2022年3月1日
CN	111875332	A	2020年11月3日	CN	111875332 B 2022年4月26日
CN	112028564	A	2020年12月4日	CN	112028564 B 2022年2月1日
SU	90843	A1	1950年11月30日	无	
CN	112318681	A	2021年2月5日	CN	112318681 B 2021年10月22日