



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110562952 B

(45) 授权公告日 2021. 02. 02

(21) 申请号 201910948863.4

(22) 申请日 2019.10.08

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110562952 A

(43) 申请公布日 2019.12.13

(73) 专利权人 中国矿业大学  
地址 221116 江苏省徐州市铜山区大学路1号

(72) 发明人 饶中浩 杜沛星 霍宇涛 吕培召  
梁华根 荆胜羽 贺靖峰 段晨龙  
赵跃民

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200  
代理人 周敏

(51) Int.Cl.

C01B 32/05 (2017.01)

C01B 17/06 (2006.01)

C03B 19/06 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01)

C05C 5/02 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 12/08 (2006.01)

审查员 牛永山

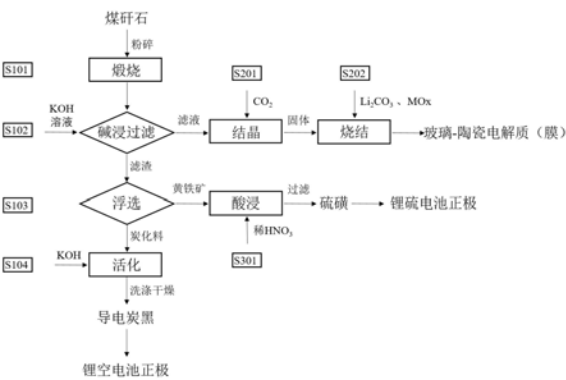
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺,属于煤系固体废弃物资源化利用领域,具体包括S101煅烧活化炭化、S102碱浸过滤、S103浮选、S104活化、S201结晶、S202烧结和S301酸浸等工序,将煤矸石中的煤炭、氧化铝、二氧化硅和黄铁矿等成分逐步分离出来并制作成锂二次电池正极材料和固态电解质。此工艺过程简便,既处理了煤矸石废料,同时又得到锂电池的关键成分等高附加值产品,对大力发展新能源,实现可持续发展具有重要意义。



1. 一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺,其特征在于,包括以下步骤:

S101煅烧活化炭化:将粉碎后的煤矸石在惰性气氛下进行高温煅烧处理,使煤矸石中的氧化铝和二氧化硅成分进行活化并将煤炭进行炭化;

S102碱浸过滤:利用氢氧化钾溶液对煅烧后的煤矸石进行热碱浸处理,并对处理后的液体进行过滤;

S103浮选:采用湿法浮选,利用浮选剂对经过S102碱浸过滤后的滤渣进行浮选分离,分别得到黄铁矿和炭化后的煤料;

S104活化:将浮选后的炭化煤料同氢氧化钾固体混合均匀,在惰性气氛下进行高温活化处理,冷却后经洗涤、干燥得到导电炭黑,进而制成锂空气电池正极材料;

S201结晶:向经过S102碱浸过滤后的滤液中通入二氧化碳和空气的混合气体,并调节体系的pH至12-12.5,进行过滤分离,得到固体;

S202烧结:采用高温烧结法,将S201工序中得到的固体和碳酸锂以及氧化物 $MO_x$ 进行球磨混匀,然后在1100-1400℃条件下进行烧结处理,得到玻璃-陶瓷电解质;

S301酸浸:利用稀硝酸对浮选后的黄铁矿进行酸浸处理,并对处理后的液体进行过滤,得到硫磺,进而制成锂硫电池正极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺,其特征在于,S101中,所述粉碎后的煤矸石目数为80-300目。

3. 根据权利要求1所述的一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺,其特征在于,S101中,所述煅烧温度为600-700℃,煅烧时间为2-3h。

4. 根据权利要求1所述的一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺,其特征在于,S102中,所述氢氧化钾溶液的浓度为4-6mol/L,固液比为10-20g/L,浸取温度为90℃,浸取时间为1.5-2h。

5. 根据权利要求1所述的一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺,其特征在于,S104中,所述氢氧化钾固体与炭化煤料的质量比为1-3,所述活化温度为750-850℃,活化时间为2-3h。

6. 根据权利要求1所述的一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺,其特征在于,S201中,所述二氧化碳和空气的混合气体中二氧化碳的比例为30-60%,压力维持在2-3MPa。

7. 根据权利要求1所述的一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺,其特征在于,S202中,所述氧化物 $MO_x$ 为 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $MgO$ 、 $CuO$ 、 $P_2O_5$ 中的一种或几种。

8. 根据权利要求1所述的一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺,其特征在于,S301中,所述稀硝酸的浓度为2-5mol/L,固液比为15-30g/L,浸取温度为25-40℃,浸取时间为1.5-2h。

## 一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于固体废弃物循环利用技术领域,涉及煤矸石的资源化高效化利用,具体涉及一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺。

### 背景技术

[0002] 煤矸石是采煤和洗煤过程中排放的固体废弃物,约占煤炭产量的10-20%,全国历年累计堆放的煤矸石约45亿吨,其主要成分为 $\text{SiO}_2$  (30-60%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15-30%)、煤炭 (5-35%) 以及Mg、S、Fe、Ca、Ti等多种元素,是一种潜在的可利用资源。目前,对煤矸石的处理主要以填埋为主,既占用了大量土地,又污染了环境,给社会带来了巨大的经济负担,对煤矸石的综合利用越来越引起人们的重视并显得至关重要。

[0003] 以往的研究侧重于煤矸石中的硅、铝或者碳等其中的一种元素或两种元素,如CN103754907A、CN107902687A等,资源利用不彻底,容易造成二次污染等。鉴于此,充分利用煤矸石中的硅铝碳并将其转化为高附加值产品对煤矸石的高效利用具有重要意义。

[0004] 当前社会环境污染和能源危机日益严重,各国都在大力发展新能源,其中以锂电池为代表的二次充电电池展现出巨大的应用市场,针对锂硫、锂空、全固态锂离子电池等更高容量电池的研究更是前景广阔。锂硫、锂空、全固态锂离子电池中的正极、电解质(膜)等主要成分在煤矸石中均可找到,如能大力开发并加以利用,必将产生巨大的环境经济效益并造福社会。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺,对煤矸石进行资源化利用。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:一种以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺,包括以下步骤:

[0007] S101煅烧活化炭化:将粉碎后的煤矸石在惰性气氛下进行高温煅烧处理,使煤矸石中的氧化铝和二氧化硅成分进行活化并将煤炭进行炭化;

[0008] S102碱浸过滤:利用氢氧化钾溶液对煅烧后的煤矸石进行热碱浸处理,并对处理后的液体进行过滤;

[0009] S103浮选:采用湿法浮选,利用浮选剂对经过S102碱浸过滤后的滤渣进行浮选分离,分别得到黄铁矿和炭化后的煤料;

[0010] S104活化:将浮选后的炭化煤料同氢氧化钾固体混合均匀,在惰性气氛下进行高温活化处理,冷却后经洗涤、干燥得到导电炭黑,进而制成锂空气电池正极材料;

[0011] S201结晶:向经过S102碱浸过滤后的滤液中通入二氧化碳和空气的混合气体,并调节体系的pH至12-12.5,进行过滤分离,得到固体;

[0012] S202烧结:采用高温烧结法,将S201工序中得到的固体和碳酸锂以及氧化物 $\text{MO}_x$ 进行球磨混匀,然后在1100-1400℃条件下进行烧结处理,得到玻璃-陶瓷电解质;

[0013] S301酸浸:利用稀硝酸对浮选后的黄铁矿进行酸浸处理,并对处理后的液体进行过滤,得到硫磺,进而制成锂硫电池正极材料。

[0014] 优选的,S101中,所述粉碎后的煤矸石目数为80-300目。

[0015] 优选的,S101中,所述煅烧温度为600-700℃,煅烧时间为2-3h。

[0016] 优选的,S102中,所述氢氧化钾溶液的浓度为4-6mol/L,固液比为10-20g/L,浸取温度为90℃,浸取时间为1.5-2h。

[0017] 优选的,S104中,所述氢氧化钾固体与炭化煤料的质量比为1-3,所述活化温度为750-850℃,活化时间为2-3h。

[0018] 优选的,S201中,所述二氧化碳和空气的混合气体中二氧化碳的比例为30-60%,压力维持在2-3MPa。

[0019] 优选的,S202中,所述氧化物 $MO_x$ 是 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $MgO$ 、 $CuO$ 、 $P_2O_5$ 中的一种或几种。

[0020] 优选的,S301中,所述稀硝酸的浓度为2-5mol/L,固液比为15-30g/L,浸取温度为25-40℃,浸取时间为1.5-2h。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0022] 1.回收利用煤矸石废弃物,变废为宝。

[0023] 2.充分利用煤矸石中各种元素,实现其综合利用。

[0024] 3.将煤矸石利用与锂电池生产相结合,为新型锂电池的研发和生产提供新的原料供给路线,有利于大力发展新能源。

[0025] 4.经济环保。S201中的碱性母液和S301中的酸性滤液可以共同处理,既可为S201补充二氧化碳气体,同时联产硝酸钾作为农业肥料,绿色环保又节能。

## 附图说明

[0026] 图1为本发明的以煤矸石为原料制备锂二次电池材料的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0027] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步详细说明。

[0028] 如图1所示,首先对煤矸石进行二级破碎处理,得到目数为80-300目的粉末;然后进行以下步骤对煤矸石进行资源回收利用:

[0029] S101煅烧活化炭化。将煤矸石粉末在氩气氛围、温度为600-700℃的管式炉中煅烧2-3h获得活化后的物料,有利于后续工序的反应处理。此工序目的在于同时将煤矸石中的 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 和煤炭进行煅烧处理,为后续工序制备导电炭黑节省了一段炭化升温过程。

[0030] S102碱浸过滤。利用90℃、4-6mol/L的热氢氧化钾溶液对煅烧后的煤矸石进行碱浸处理1.5-2h,固液比为10-20g/L,然后过滤,从而将煤矸石中的铝分和硅分同煤炭及黄铁矿分开。此工序中发生的化学反应为:

[0031]  $SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$

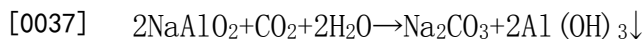
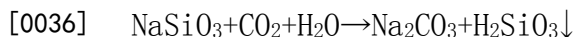
[0032]  $Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$

[0033] S103浮选。对经过S102碱浸过滤后的滤渣采用湿法浮选,利用浮选剂,对经过碱浸处理的滤渣进行浮选分离,分别得到黄铁矿和炭化后的煤料。

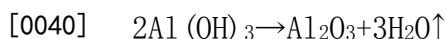
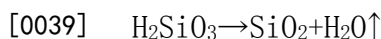
[0034] S104活化。将浮选后的炭化煤料同氢氧化钾固体混合均匀,碱碳比为1-3,在氩气

氛围、750-850℃环境下活化2-3h,并对冷却后的物料进行洗涤干燥,得到导电炭黑,进而制成锂空气电池正极材料。

[0035] S201结晶。对经过S102碱浸过滤后的滤液通入二氧化碳与空气的混合气体,其中二氧化碳的比例为30-60%,压力维持在2-3MPa,并调节体系pH至12-12.5,进行过滤分离,得到固体。此工序中发生的化学反应为:

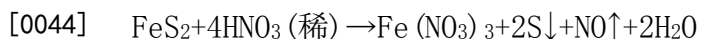


[0038] S202烧结。采用高温烧结法,将S201工序中得到的固体和碳酸锂以及氧化物 $\text{MO}_x$ (可以是但不仅限于 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ )进行球磨混匀,然后在1100-1400℃条件下进行烧结处理,从而得到玻璃-陶瓷电解质(膜)。此工序中发生的化学反应为:



[0042] 其中,玻璃-陶瓷电解质材料为 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{MO}_x$ 体系,S201工序中得到的固体、碳酸锂、氧化物 $\text{MO}_x$ 根据制备的玻璃-陶瓷电解质材料的化学组成中的各元素的化学计量比称取。

[0043] S301酸浸。利用25-40℃、2-5mol/L稀硝酸对S103浮选后的黄铁矿进行酸浸处理1.5-2h,固液比为15-30g/L,并对处理后的液体进行过滤,得到硫磺,进而制成锂硫电池正极材料。此工序发生的化学反应为:



[0045] 综上所述,本发明以固体废弃物煤矸石为原料,将煤矸石中的煤炭、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 和黄铁矿等成分逐步分离出来并制作成锂二次电池正极材料和固态电解质(膜)。本工艺既有效处理了煤矸石废料,同时得到了锂电池的关键成分等高附加值产品,变废为宝,对大力发展新能源,实现可持续发展具有重要意义。

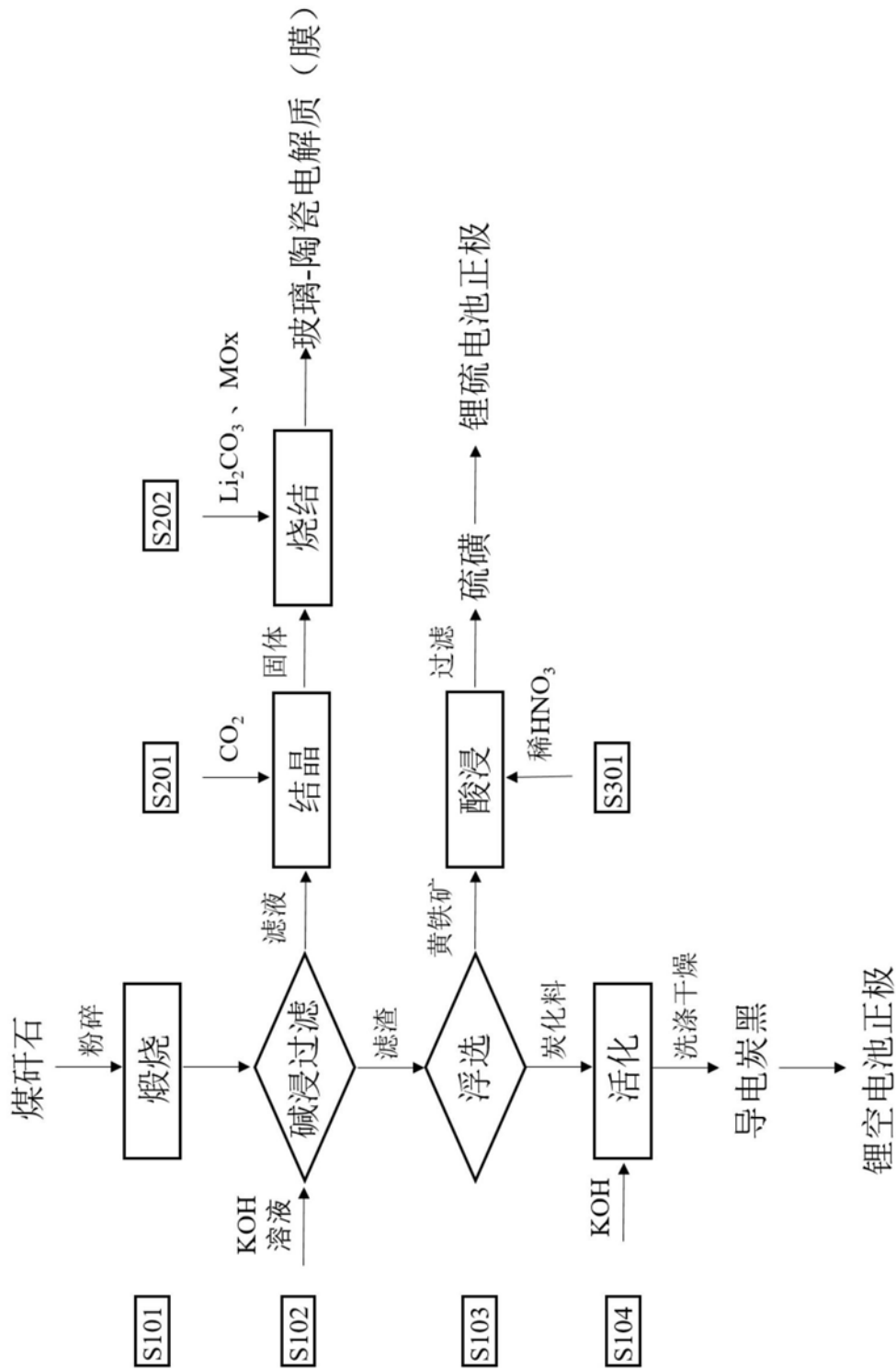


图1