



气流粉碎干燥制备超细磷酸铁锂粉的工艺

张明宇^{1a}, 刘挺楠^{1b}, 黄生龙^{1b}, 吕娟², 陈海焱^{1b}

(1. 西南科技大学 a. 土木工程与建筑学院; b. 环境与资源学院, 四川 绵阳 621000;

2. 绵阳流能粉体设备有限公司, 四川 绵阳 621000)

摘要: 采用 LNJST-120HT 型闭路循环氮气保护气流粉碎分级系统对磷酸铁锂粉进行超细加工、干燥; 对粉碎、分级、收集、输送和包装系统的操作参数、设备结构及系统运行过程中出现的流动性、水分增加等问题进行分析探讨, 并优化改进。通过加工超细磷酸铁锂粉的工业试验, 对改进后的超音速气流磨进行测试。结果表明, 控制螺杆加料机和分级机转速分别为 62 和 1 072 r/min, 气源压力和温度分别为 0.5 MPa 和 120 ℃, 包装房露点温度控制在 -20 ℃ 以下, 磷酸铁锂粉成品水分含量维持在 0.35‰~0.55‰, 成品粒径 $d_{50}=0.8\sim1.2\ \mu\text{m}$ 、 $d_{100}<8\ \mu\text{m}$, 产量为 200~230 kg/h。

关键词: 闭路系统; 超音速气流磨; 磷酸铁锂粉

中图分类号: TQ110.6

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2018)03-0011-05

Preparation of ultrafine lithium iron phosphate powder by airflow crushing and drying

ZHANG Mingyu^{1a}, LIU Tingnan^{1b},

HUANG Shenglong^{1b}, LYU Juan², CHEN Haiyan^{1b}

(1. a. School of Civil Engineering and Architecture;

b. School of Environment and Resource,

Southwest University of Science and Technology,

Mianyang 621000, China; 2. Mianyang Liuneng Powder

Equipment Co., Ltd., Mianyang 621000, China)

Abstract: According to the moisture absorption of ultrafine lithium iron phosphate powder and its crushing requirements, the LNJST-120HT closed-cycle airflow grinding and grading system with nitrogen gas protection were applied to the superfine processing and drying of the lithium iron phosphate powder. The operating parameters and equipment structure in the system of

grinding, grading, collecting, packaging and transporting were analyzed and improved. Meanwhile, the liquidity and moisture content of the powder in the running process were also studied. Through the industrial test of processing ultrafine lithium iron phosphate powder, investigation on the improved supersonic jet milling was adopted. The results show that, when the rotational speed of the screw feeding machine and the classifier are 62 and 1 072 r/min respectively, the air pressure and temperature are 0.5 MPa and 120 ℃, and the dew point of the packing room is controlled below -20 ℃, the moisture content of lithium iron phosphate powder is maintained from 0.35‰ to 0.55‰, the mean particle size (d_{50}) is 0.8~1.2 μm , the maximum particle size (d_{100}) is smaller than 8 μm , and the powder yield is 200~230 kg/h.

Keywords: closed system; supersonic jet milling; lithium iron phosphate powder

从全球新能源汽车的发展看, 锂离子电池相比镍氢电池、铅酸电池和燃料电池具有能量密度高、使用寿命长、无污染、无记忆效应、质量轻等优点^[1-2], 所以是目前新能源汽车最佳的动力电源。正极材料作为锂电池的关键原材料, 影响着锂电池的循环寿命、能量密度以及安全性能, 直接决定了最终产品的性能^[3]。其中, 在动力电池领域, 磷酸铁锂正极材料相比镍钴锰酸锂三元材料 (NCM)、镍钴铝酸锂三元材料 (NCA)、钴酸锂和锰酸锂, 具有安全性能高、循环寿命长、较好的高温性能以及原料成本低等优点, 拥有非常好的应用前景^[4]。研究表明, 磷酸铁锂水分含量在 0.5‰ 时循环性能最优, 水分含量超过 0.6‰ 时电化学性能衰减严重, 极片表面会发生颗粒破裂现象, 电池的内阻和电化学反应阻抗明显增加^[5]。因此, 微量水分控制技术是磷酸铁锂电池材料制备的关键, 寻求一种磷酸铁锂超细加工兼具闪蒸干燥的新工艺具有重要意义。

目前, 磷酸铁锂的生产工艺有固相法^[6-9]、共沉淀法^[10-12]、溶胶-凝胶法^[13-15]、水热合成法^[16-18]、碳热还原法^[19-22]等, 国内多以固相法为主要合成方法, 该方法采用开路系统对磷酸铁锂进行输送、烧结、粉碎和包装, 利用双锥回转真空干燥机对磷酸铁锂物料进行干燥

收稿日期: 2018-01-30, 修回日期: 2018-03-28。

基金项目: 西南科技大学研究生创新基金资助项目, 编号: 17ycx112。

第一作者简介: 张明宇 (1993—), 男, 硕士研究生, 研究方向为除尘净化与干燥。E-mail: 434864653@qq.com。

通信作者简介: 陈海焱 (1964—), 男, 博士, 教授, 研究方向为超细气流粉碎技术。E-mail: xchenhai-yan@163.com。

脱水。其工艺流程为烘干—合成—研磨—烘干—过筛—成品。该类设备依据真空干燥原理,通过降低干燥设备压力,降低水分汽化温度、提高水分蒸发能力来实现降低磷酸铁锂的含水率,但是高真空度会导致抽气成本增加,同时物料间相互聚集,大大降低了物料水分蒸发的传质能力,烘干时间周期较长,烘干能耗大。干燥原料水分含量在 2‰~3‰ 时,即使烘干时间长达 12 h,产品的水分含量仍在 1‰ 左右,达到该工艺的干燥技术极限。再者,双锥回转真空干燥机物料的填充率仅为 30%~50%,加工产能受限,不利于批量化生产磷酸铁锂,并且整个生产流程在一个与大气环境连通的开路环境中进行的,存在反复烘干阶段性产品,这种方式使生产工艺复杂化,大大增加生产成本。本文采用氮气保护高温气流粉碎分级新工艺,对磷酸铁锂粉进行超细加工,提出一种超细加工兼具闪蒸干燥的新方案。

1 实验

1.1 设备与工艺

实验原料为安徽合肥某公司生产的磷酸铁锂粉,物料粒径 $d_{10}=10\text{ }\mu\text{m}$, $d_{50}=30\text{ }\mu\text{m}$, $d_{100}=75\text{ }\mu\text{m}$,全部为球形颗粒,松装密度在 $0.6\sim 0.7\text{ g/cm}^3$ 之间,水分含量(质量分数,下同)在 1.5‰~2.5‰ 之间。生产线采用绵阳流能粉体设备有限公司生产的 LNJST-120HT 型氮气保护气流粉碎分级系统,该系统分为前端原料输送、气流粉碎干燥收集以及成品输送包装。

1.2 前端原料输送

窑炉烧结过后的磷酸铁锂原料,若采用搬运或其他与空气直接接触的方式输送至原料仓,必然会造成磷酸铁锂原料的再次吸潮,增加了气流粉碎烘干系统的干燥负荷,因此,从窑炉至料仓的输送部分采用常温闭路氮气保护气力输送系统。由于此过程中气体氧含量对磷酸铁锂原料影响不大,因此未设置在线氧含量监测装置。其中罗茨风机功率为 18.5 kW,风量为 $19.5\text{ m}^3/\text{min}$,输送管道采用内衬陶瓷不锈钢管,输送高度为 6 m、水平长度约为 30 m,输送能力 720 kg/h。

1.3 气流粉碎干燥收集

气流粉碎干燥收集包括加料系统(料仓、中转仓和螺杆加料机)、粉碎主机(四喷嘴)、分级机(传动电机功率为 7.5 kW)、收集系统(脉冲喷吹滤筒收集器、中转仓和星型卸料器)及可编程控制器(PLC)控制柜。为了防止磷酸铁锂在粉碎过程中发生氧化,粉碎气源采用氮气。其中氮气处理部分包括螺杆式微油空气压缩机(流量为 $19.3\text{ m}^3/\text{min}$ 、排气压力为 0.8 MPa、功率

为 110 kW)、吸附式干燥机、加热器、压缩空气净化组件及冷却系统。

1.4 成品输送包装

气流粉碎干燥收集后的成品料同样采用闭路输送至筛分、包装机。其中罗茨风机功率为 18.5 kW、风量为 $19.5\text{ m}^3/\text{min}$,输送管道采用内衬陶瓷不锈钢管,输送高度为 7 m、水平约为 20 m,输送能力为 700 kg/h。包装系统包括脉冲喷吹滤筒收集器、除铁器(承压 $\pm 50\text{ kPa}$,气密性好)、筛分机及阀口包装机(主机功率 8 kW)。其中筛分机、包装机需放置在独立干燥房间内。采用 HZY-4500 型低露点转轮除湿机组对包装间内空气进行除湿处理。机组装机功率为 33 kW,处理风量为 $4\,500\text{ m}^3/\text{h}$ 。

1.5 工艺流程

首先,需先开启粉碎分级系统进行空机预热 1 h,气源压力和温度为 0.5 MPa 和 $120\text{ }^\circ\text{C}$;同时将窑炉磷酸铁锂原料闭路氮气保护输送至原料仓,窑炉出料采用封闭式出料,保持 3~10 kPa 微正压出料。当原料仓料位至 2/3 处,开启螺杆加料机,将烧结过后的磷酸铁锂原料均匀加入到粉碎腔。粉碎腔中有 4 个对称设计的超音速喷嘴,喷嘴产生的高速气流带动物料加速,在粉碎中心以碰撞、冲击以及摩擦等作用力实现对物料的粉碎。粉碎后的磷酸铁锂颗粒经上升气流带入到分级腔进行分级,腔内有一垂直放置的分级轮转子,通过调节转子的转速,使得高速转动的转子产生一个旋转气流场,使携带着磷酸铁锂颗粒的气体沿分级机转子边缘进入分级轮,较粗的磷酸铁锂颗粒所受的离心力大于气流的曳力而返回至粉碎腔继续粉碎,符合粒径要求的颗粒随气流进入转子中心,随后进去滤筒除尘器收集。合格粒度的磷酸铁锂颗粒在闭路氮气保护下输送至除湿房包装机内。工艺流程图如图 1 所示。

整个系统采用上位机、PLC 等一系列自动化硬件设施及软件程序,实现了对系统的自动化控制与实时监控。

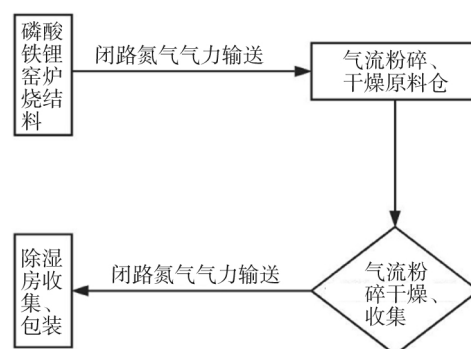


图 1 闭路气流粉碎干燥流程图

Fig. 1 Closed airflow crushing drying flowchart

2 结果与分析

2.1 系统氧含量

在气流粉碎分级磷酸铁锂系统中,系统氧含量是重要的运行参数。氧含量的高低可以反映氮气的纯净度,含量过高在粉碎分级的同时易造成磷酸铁锂氧化,因此为了防止磷酸铁锂在粉碎分级过程中发生氧化,粉碎气源采用压缩氮气,同时气源温度不超过 120 ℃。采用 ZO-201 型氧含量分析仪对系统氧含量进行监测。该系统氧含量变化如图 2 所示。

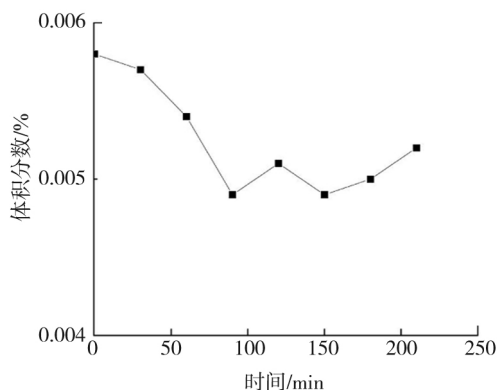


图2 系统氧含量变化图

Fig. 2 Oxygen content changes diagram

由图 2 可知,在系统运行过程中,氧含量体积分数不超过 0.006%。当氧含量分析仪显示的当前值高于系统设置的上限值时,将通过自动控制系统调控氧含量,使其低于磷酸铁锂氧化值。

2.2 压缩氮气的除湿

要达到在粉碎分级的同时去除磷酸铁锂中微量水分的目的,需将粉碎气源中的水分含量处理到极低。压缩气体的干燥方式主要包括冷冻式和吸附式。冷冻式干燥的压力露点只能达到 2 ℃以上,因此针对本系统中压缩氮气的低露点需求,选用吸附式干燥对压缩氮气进行处理。

2.3 除湿房温、湿度控制

设备厂房内温度为 30.5 ℃,相对湿度为 67%。为防止磷酸铁锂在筛分、包装过程中吸潮,筛分机、包装机需放置在独立干燥房间,房间空气的露点温度需经低露点转轮除湿机组处理至 -20 ℃以下。除湿房露点温度变化如图 3 所示。由图可知,除湿房送风温度稳定在 12 ℃,送风露点稳定在 -45 ℃左右,相对湿度为 0.2%;回风温度稳定在 20 ℃,回风露点稳定在 -24 ℃左右,相对湿度为 2.3%。现场取水含量为 0.24‰的磷酸铁锂样品,置于除湿房内 30 min 后,测得水分含量增长到 0.58‰,因此,磷酸铁锂在

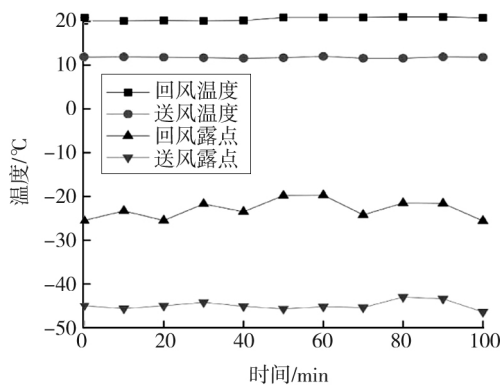


图3 除湿房露点温度变化

Fig. 3 Dehumidification room dew point temperature changes

除湿房包装过程中吸湿的可能性很小。另外,操作人员皮肤表面汗液的蒸发及呼吸,对除湿房内温、湿度有明显影响,因此,在房间密封性良好的情况下,需严格控制操作人员的数量,同时应外穿防护服,尽可能的减少房间水分增加。

2.4 原料及成品粒径、水分分析

在现场工业实验中,窑炉出口磷酸铁锂原料 d_{50} = 20~40 μm ,水分含量在 0.2‰~0.4‰,采用搬运方式将磷酸铁锂原料送至原料仓的过程中,物料水分含量增加至 3‰以上。采用常温闭路氮气气力输送方式,测得现场原料水分在 1.3‰以下,有效地控制了水分的增加,减少了气流粉碎主机的干燥负荷。

以采用气力输送方式输送至原料仓的物料为原料,保持气流粉碎干燥主机的气源压力和温度分别为 0.5 MPa 和 120 ℃,螺杆加料机频率稳定在 62 r/min,通过调节分级机转速来控制粉碎后磷酸铁锂的粒径和产量,每 30 min 记录 1 组实验数据,寻找符合实验参数要求和产品粒径要求的最佳工艺参数,见表 1。

由表 1 可知,螺杆加料机和分级机转速分别稳定在 62、1 072 r/min 时,磷酸铁锂成品粒径 d_{50} 波动不大,但是 d_{100} 从 8.67 μm 减小到 5.77 μm ,同时产量从 231 kg/h 减小到 195 kg/h。主要是因为随着分级机转速的增大,分级轮对磷酸铁锂粉形成的强制作用力增大,使得颗粒获得的离心速度也越大,减小了粗颗粒通过分级轮的概率,因此获得的磷酸铁锂细粉粒度减小,产量降低。根据产品粒径要求,当分级机转速在 1 072 r/min 时,所对应的成品粒径符合要求。在该参数下又分别测得 5 组数据,如表 2 所示。

由表 2 可知,在该工艺参数下,磷酸铁锂成品粒径 d_{50} 稳定在 1~1.2 μm 之间, d_{100} 稳定在 6.7~7.1 μm ,水分含量在 0.48‰~0.51‰,产量控制在 210~230 kg/h,

表 1 不同分级机转速下成品粒径和产量

Tab. 1 Particle size and yield at different classifier speeds

序号	加料机转速/(r·min ⁻¹)	分级机转速/(r·min ⁻¹)		成品粒径/ μm	产量/(kg·h ⁻¹)
		d_{50}	d_{100}		
1	62	954	1.21	8.67	231
2	62	1 072	1.15	6.88	225
3	62	1 192	1.12	5.77	195

表 2 稳定参数下成品粒径、水分及产量

Tab. 2 Particle size, moisture content and yield of finished product under steady parameters

序号	加料机转速/(r·min ⁻¹)	分级机转速/(r·min ⁻¹)	成品粒径/ μm		成品水分/%	产量/(kg·h ⁻¹)
			d_{50}	d_{100}		
1	62	1 072	1.11	6.89	0.498	218
2	62	1 072	1.09	6.79	0.480	213
3	62	1 072	1.08	7.01	0.510	218
4	62	1 072	1.13	6.80	0.502	230
5	62	1 072	1.14	6.98	0.489	225

满足磷酸铁锂生产要求。磷酸铁锂在被粉碎的同时,其水分含量可以被瞬间干燥至 0.5‰以下,主要是因为粉碎腔内喷嘴出口气流速度可以达到 600 m/s,当磷酸铁锂颗粒加入到粉碎腔中,被高速气流加速至中心碰撞区过程中,颗粒与气流之间存在较高的相对速度并且相互扰动,同时粉碎气源为干燥过的氮气,温度为 120 ℃左右,其气相中水蒸气分压极低,使得磷酸铁锂中的水分可以轻易地迁移至气相中。并且,磷酸铁锂在碰撞粉碎的过程中,随着粒径的减小,比表面积会增加,同时粉碎后颗粒内部的水分将会直接暴露在气相中,减少了干燥过程中水分的内部迁移,这也就是磷酸铁锂能够在被粉碎的同时瞬间被干燥的原因。

3 结论

1) 调节螺杆加料机及分级机转速分别为 62、1 072 r/min 时,磷酸铁锂成品 d_{50} 稳定在 1~1.2 μm , d_{100} 稳定在 6.7~7.1 μm ,产量稳定在 210~230 kg/h。在气流粉碎的同时,磷酸铁锂被瞬间干燥,无需单独的干燥过程,优化了生产工艺。成品水分含量控制在 0.6‰以下,保证了其最优的循环性能。

2) 磷酸铁锂成品包装过程需在单独的除湿房中进行,并且房间的露点温度需处理至 -20 ℃以下,否则在包装过程中成品物料极易吸潮。在房间密封性良好

的情况下,需控制除湿房内操作人员数量,并且操作人员需穿专门的工作服,最大可能地减少身体汗液蒸发至空气中,同时也可以减少操作人员在除湿房中的不适。

参考文献(References):

- [1] 李哲. 电动汽车磷酸铁锂电池性能研究[D]. 北京:清华大学,2011.
- [2] 朱政. 磷酸铁锂电池荷电状态估计方法的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
- [3] 彭王城. 中国锂电池正极材料行业市场分析[J]. 中国水运,2006,4(12):143-144.
- [4] 冯国彪,邓宏. 锂离子电池正极材料磷酸铁锂研究进展[J]. 无机盐工业,2011,43(3):14-17.
- [5] 牛俊婷,孙琳,康书文,等. 电极水分对磷酸铁锂电池性能的影响[J]. 电化学,2015,21(5):465-470.
- [6] 熊学. 锂离子二次电池正极材料磷酸铁锂的合成及其改性研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2008.
- [7] 刘恒,孙红刚,周大利,等. 改进的固相法制备磷酸铁锂电池材料[J]. 四川大学学报(工程科学版),2004,36(4):74-77.
- [8] KANG H C. Optimized solid-state synthesis of LiFePO₄ cathode materials using ball-milling[J]. Power Sources,2008,179(1):340-346.
- [9] 康晓雪,田彦文,曲涛. 碳包埋固相法制备 LiFePO₄ 及其电化学性能研究[J]. 东北大学学报,2010,31(6):860-863.
- [10] 韩恩山,魏子海,刘媛,等. 共沉淀法合成磷酸铁锂正极材料及性能研究[J]. 无机盐工业,2007,39(7):20-22.
- [11] 蒋波,杨改,蔡飞鹏,等. 化学沉淀法制备磷酸铁锂正极材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程,2014, (下转第 38 页)

参考文献(References):

- [1] HAPGOOD K P, AMELIA R, ZAMAN M B, et al. Improving liquid distribution by reducing dimensionless spray flux in wet granulation: a pharmaceutical manufacturing case study[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 164(2):340-349.
- [2] WING Z N, HALLORAN J W. Dry powder deposition and compaction for functionally graded ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(11):3406-3412.
- [3] 余冬玲, 花拥斌, 吴南星, 等. 陶瓷墙地干法造粒过程坯料粉体成形与造粒室转速的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(10):3353-3360.
- [4] 廖达海, 朱祚祥, 吴南星, 等. 陶瓷干法造粒过程坯料颗粒成形与雾化液含量的影响[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(8):1442-1449.
- [5] SINESCU C, NEGRUTIU M L, IONITA C, et al. Biomedical implications of dental-ceramic defects investigated by numerical simulation, radiographic, microcomputer tomography, and time-domain optical coherence tomography [J]. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2011, 8172(3): 817207.
- [6] 吴南星, 成飞, 余冬玲, 等. 陶瓷干法造粒过程温度场对造粒效果的研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(3):837-842.
- [7] HULAN T, TRNIK A, KALJUVET T, et al. The study of firing of a ceramic body made from illite and fluidized bed combustion fly ash[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2017, 127(1):79-89.
- [8] 付凤华, 朱惟德, 刘连晓, 等. 新型低碳墙体保温膏的制备和性能[J]. 新型建筑材料, 2010, 37(12):45-48.
- [9] KAMSEU E, LEONELLI C, OBONYO E. Evolution of fired clay products: from origin to sustainable building ceramics interceram [J]. Interceram International Ceramic Review, 2011, 60(3):221-225.
- [10] EL-HAG A H, JAHROMI A N, SANAYE-PASAND M. Prediction of leakage current of non-ceramic insulators in early aging period[J]. Electric Power Systems Research, 2008, 78(10):1686-1692.
- [11] 戴立军, 雷洪. 单嘴精炼炉吹氩喷嘴个数对钢液流场和循环流量影响的数值模拟[J]. 工业加热, 2014(5):49-52.
- [12] 于静, 刘红, 解茂昭, 等. 往复搅拌流场中气体射流两相流数值研究[J]. 工程热物理学报, 2011, 32(10):1699-1702.
- [13] 陈涛, 刘玉涛, 花拥斌, 等. 基于 CFD 的建筑陶瓷干法制粉造粒室倾斜率的分析[J]. 陶瓷学报, 2016, 37(6):724-728.
- [14] FREW D A, SCHEFFER C. Numerical modelling of a high-speed rigid rotor in a single-aerostatic bearing using modified Euler equations of motion[J]. Mechanical Systems & Signal Processing, 2008, 22(1):133-154.
- [15] GALIAS Z, YU X. On Euler's discretization of sliding mode control systems with relative degree restriction[J]. Lecture Notes in Control & Information Sciences, 2008, 375:119-133.
- [16] YOSHIHIRO K. Optimization of electrochemical properties of LiFePO_4 prepared by an aqueous solution method using sucrose[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(3):1034-1041.
- [17] DOMINKO R. Porous olivine composites synthesized by sol-gel technique[J]. Power Sources, 2006, 153(2):274-280.
- [18] WANG W D. Structural and electrochemical characterization of LiFePO_4/C prepared by a sol-gel route with long-and-short-chain Carbon Sources[J]. Solid State Electrochem, 2009, 13(6):921-926.
- [19] 苏凯敏. 溶胶凝胶法制备磷酸铁锂复合材料及其微结构与磁性能研究[D]. 桂林 广西师范大学, 2017.
- [20] 冯晓叁. 水热合成法制备锂离子正极材料 LiFePO_4 及其改性研究[D]. 南京 南京师范大学, 2013.
- [21] JIN B, GU H B. Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low cost aqueous precipitation technique[J]. Power Sources, 2010, 119(121):247-251.
- [22] 张俊玲. 水热合成磷酸铁锂粉体的形貌控制[J]. 化工新型材料, 2008, 36(6):74-75.
- [23] 张忠爱. 碳热还原法制备磷酸铁锂复合材料[J]. 电池, 2015, 45(5):276-279.
- [24] 王文华. 碳热还原法制备磷酸铁锂及其改性研究[D]. 长沙 长沙理工大学, 2014.
- [25] NAM S. Challenges in synthesizing carbon-coated LiFePO_4 nanoparticles from hydrous FePO_4 and their electrochemical properties[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(11):3495-3498.
- [26] YANG K R, DENG Z H. Synthesis and characterization of LiFePO_4 and LiFePO_4/C cathode material from lithium carboxylic acid and Fe^{3+} [J]. Journal of Power Sources, 2012, 201:274-279.

(上接第 14 页) 43(8) 2043-2048.