

高镍三元正极材料工艺研究与工程设计

张洪明 张卓

机械工业第六设计研究院有限公司 河南 郑州 450007

摘要: 正极材料是锂电池的核心材料,对锂电池的安全性、容量、循环次数等性能影响巨大。高镍、无钴、高电压、多元正极材料的开发是近几年行业研究的热点。本文结合近几年工程实践,探讨在工艺设计、工程设计、工艺装备提升方面的问题及技术措施,指出技术方向,进助力高镍三元正极材料规模化、精益化、智能化发展。

关键词: 高镍三元正极材料; 工艺设计; 技术发展方向

Technology research and engineering design of high-nickel ternary cathode materials

Zhang Hongming Zhang Zhuo

Machinery industry sixth Design and Research Institute Co., LTD. Henan Zhengzhou 450007

Abstract: cathode material is the core material of lithium battery, which has a great impact on the safety, capacity, cycle times and other properties of lithium battery. The development of high nickel, cobalt-free, high voltage and multiple cathode materials is a hot topic of industry research in recent years. Combined with the engineering practice in recent years, this paper discusses the problems and technical measures in the process design, engineering design and process equipment improvement, points out the technical direction, and promotes the large-scale, lean and intelligent development of high-nickel ternary cathode materials.

Key words: high nickel ternary cathode materials, process design, technology development direction

1 工程理解与设计总体思路

工程设计在工程中解决的问题(价值)就是解决工业化、规模化生产问题,同时做到产品一致性提高及运行成本的降低。工艺设计坚持从产品到工艺路线、装备选型及非标装备开发,产线布置及产线平衡,土建公用配套、数字化智能化建设。设计的基础是产品的理解,物料平衡、设备平衡和动作分解。

正极材料生产实质是高温固相烧结,前驱体是在一定条件下的硫酸盐共沉淀过程,从材料学角度看是晶核形成与晶体长大的过程。我们应关注和分析锂电池失效形式,优化正极材料生产工艺及技术路线。

2 产品核心参数

产品:产能、产品晶体结构、粒度组成、形貌、残碱量、PH值、水分(ppm级别)、金属掺杂控制(ppb级别)。

行业核心技术:粒度控制、形貌控制、掺杂和包覆技术、残碱量控制、低温快速烧结、绿色及智能化技术。

3 工艺设计要点

3.1 输送及转运工序

输送、存储、计量、混合、除铁、筛分六个过程。混配的实质是混合、润湿、分散的过程。锂盐及前驱体粒度微

米级,比表面积大,粉料琢磨性不大,流动性各异,混配及精确计量难度大。该工序应特别注意氢氧化锂是强碱,具有强腐蚀性;另外是粉体材料在输送、转运过程中的除尘、偏析、金属掺杂问题。

立库+分拣线+洁净天车吨包上料+自动开包器,该方法是目前产线的主流配置,增加投料扫码,与出库指标进行验证和反馈。防止投料错误。具有安全、稳定的特点。缺点是效率低,出库后还需要叉车转运,挂钩、开袋,投料混配间厂房高,造成公用辅助能耗高。

正压输送/负压输送:目前应用较少,主要是锂盐采用的是一水氢氧化锂输送过程中失水造成管路堵塞,应用较少。因此,氢氧化锂前处理(干燥、脱水)解决后,正压输送将广泛采用。

1) 投料仓

料仓一般采用不锈钢材质(304),部分厂家做镀层处理(碳化钨)圆仓,一般不设搅拌装置,应设插板阀用于检修,并和仓口除尘器。数量按一窑炉装料间配置。生产节拍按装料节拍复核。目前,部分厂家开始采用陶瓷料仓或PPR料仓解决产品污染问题,投料间必须采用温度、湿度控制。

2) 除铁:一般采用永磁除铁机,一级除铁。发展方

向, 多级弱磁除铁。

3) 中转仓、计量仓: 计量仓应预留调整料进料口。注意物料下料管道均采用内衬陶瓷料管, 设计时候必须定位准确, 否则现场就只能采用软连接解决。软连接在采用时一定要采用内表面光滑的硅胶材质。安装支撑若采用碳钢应做好防护。

4) 计量装备: 该类项目混配节拍不高, 一般采用固定称, 压力传感器称量设备, 动态称量(系统)精度不低于0.5%, 静态称量精度(称本身)不低于0.1%; 称量范围根据混料设备确定, 设气动蝶阀。计量转运一般采用小螺距不锈钢螺旋给料机, 普遍采用变频控制。称量周期一般5min以内, 设单机除尘器。建议采用大小螺旋控制。设计时, 应注意称重装备的安装与检修, 称量模块的固定与弱电防护。

5) 混合: 混合是该工序的核心。混合工序不仅仅是混合设备本身的选择, 应注意混合过程对材料形貌的影响。目前主要采用高速混合机, 犁刀混料机、卧式螺旋混料机。一级混配已经不是主流, 混料精度及均匀性不足。两级混配是主流工艺路线。为解决金属掺杂问题, 混料设备普遍采用陶瓷机械构件。切记不要贸然采用大型混料设备, 发热及均匀性均无法保证。

主要问题及发展方向: 能耗高; 造价高; 高速混配温度控制偏差造成一水氢氧化锂脱水, 局部混配不均, 且造成计量误差; 高速混配造成颗粒形貌破碎等问题。

6) 智能化建设

混配工序已经全部实现机械化、自动化, 控制室集中控制, 真正的问题在于混料粒度组成及形貌的在线检测。

7) 公用配套及土建

压缩空气: 用于阀门开启及关闭, 及除尘器清灰, 出口压力7kg左右, 仪表用气要求; 除铁器、高混机一般采用纯水冷却(以下。用量与设备配置有关。压缩控制管线采用不锈钢材质。投料间必须采用温度、湿度控制。

土建结构: 采用混凝土框架结构, 按设备布局一般采用9m×9m框架, 每层除集中载荷外多采用300kg的均布载荷。投料区地坪应进行防滑处理, 空调房间做环氧地坪。混配工序一般采用4层布局, 分别为投料仓、中转除铁、计量仓、两级混配及装钵, 一层层高7m, 其余根据装备布局确定。大多与一烧后破碎及二烧计量共用该工序。

特殊要求: 建筑门及合页等避免采用铁质, 电气桥架及公辅桥架均不能采用镀锌构件, 可采用玻璃钢构件或不锈钢, 造价受控时采用碳钢做喷塑漆构件。设备配电柜布局应特别与工艺沟通, 尽量避免靠近工艺设备, 避免铜鼻子、电缆接头等铜材质掺杂。

3.2 一烧工序

烧结是正极材料生产的核心工序, 烧结目前一般采用两次烧结。因辊道窑设备调整性小, 所以产线布局应从烧结工序开始, 产线平衡也应从烧结工序开始。

3.2.1 工艺及装备设计要点

一次烧结设备目前一般采用两层四列辊道窑装备, 配套在线检测及烧结窑外循环线。自动装钵, 叠钵, 推钵, 卸钵。窑炉装备的工艺计算参数包括装钵量、装炉截面、烧成周期、烧成温度、烧成气氛, 从而决定产能和生产节拍。行业烧成厂家烧成工艺变化较大。目前, 高镍三元均采用电加热(硅碳棒)、氧化气氛、微正压烧结工艺, 采用风冷或水冷却, 窑门采用气密封及机械密封, 循环线设氮气保护。温度均匀性±5℃。窑炉本来就是非标设备, 加长、加高、烧成工艺改变后, 窑炉装备接口布局均不同, 该估算偏差很大, 具体项目需具体分析。两条窑配套一套匣钵循环线。匣钵损耗量大, 基本一个月要换一批, 设计需考虑匣钵的维护及转运区。

技术发展方向: 窑炉装备大型化。目前, 辊道窑生产效率太低, 若增加窑炉截面, 造成棍棒强度无法满足要求, 温度均匀性差。

窑炉开发的难点: 热工平衡计算缺少实际参数进行修正; 机械传动稳定性需要进行验证; 强碱性及氧气气氛耐火材料的选择与防护。

3.2.2 公用及土建配套

1) 公用配套

循环水(冷却): 发热体冷却或冷却段急冷一般单台炉管径DN100mm, 有压回水, 直接进冷却塔压缩空气: 主要是阀门及仪表用气, 量小;

废水: 产品烧结有废水, 废水涉重金属盐, 厂区不能埋地配置。

废气管线: 一般窑炉装备配套, 主管直径(加保温)600mm以上, 同时应配套粉尘处理装备。

电气: 每台炉装机容量1000kw, 总线进入窑炉配电间。电加热类别, 设备自带变压器, 需要系数需要复合。窑炉控制及配电间一般靠近车间变电所, 在备配料区域内。

通风换气: 窑炉区温度较高, 应设散热气楼, 换气次数不低于3次, 部分厂家设新风补风系统。

2) 建筑、结构: 窑炉区采用混凝土排架结构, 跨度12-16m(两条窑), 柱距7.5m或9m, 采用混凝土屋面或T型板结构。载荷应按线性载荷, 多采用预埋钢板与窑炉主结构连接, 均布载荷2t以内, 无特殊要求; 窑炉区高度一般不低于7.5m, 厂房消防等级丁类;

3.3 技术进步方向

氧气的回收利用; 建筑轻量化; 大型厂房通风; 窑炉大型化。

3.4 一烧后破碎工序

3.4.1 工艺设计要点

一烧后破碎工艺设计必须根据晶体形貌选择合理的破碎装备和工艺路线。目前采用的技术路线为匣钵转运竖向提升, 造成转运路线长, 并采用两级对辊破碎, 材料形貌片状

多,不利于提高颗粒堆积密度。目前先进的设备配置应将一级破碎置于地坑内,可以采用气力输送或两级串联,多晶产品设机械磨,单晶配套配套气流磨,分开配套。并增加除铁筛分设备。设备内衬及阀门、溜管与混配相同,不在累述。

3.5 公用工程

压缩空气:气流粉碎单独设空压系统,压力7-8kg,压力要求稳定,;气力输送,压力7-8kg,冷却水:破碎设备均设冷却水。

除尘:破碎设备自带单机除尘器,也可采用系统除尘器。过滤材质普遍材料滤筒,陶瓷滤芯在推广阶段。除尘器的设置应特别注意除尘清灰的二次污染和除尘粉的回收利用。

3.6 包覆(水洗)、脱水、干燥工序

3.6.1 工艺设计要点

该工序是正极材料生产的核心工序,该工序各个工厂保密度极高。

整体工艺流程是混配、水洗、脱水、干燥。设备主要有配料、气压脱水罐、离心或立式板框压滤机、壶式干机、双锥干燥机、耙式干燥机。各工序设备按线配置,基本上与一破设备匹配。目前主体设备各家各成体系,较为主流的有两种:离心脱水+双锥干燥设备;立式板框压滤机+耙式干燥机。跑浆、滤网的消耗,干燥效率均不尽人意,均在不断改进中。采用连续化脱水、干燥设备尚需工程验证。

3.6.2 公用配套

压缩空气,不同工艺路线消耗量偏差巨大,若采用立式板框压力机,单机消耗量 $50\text{m}^3/\text{min}$ 以上,仪表及阀门用气量很少。

软水:与水洗工艺、次数、烧成工艺关系密切,数据差距很大,一般按2-3次水洗。

导热油锅炉:目前干燥设备多采用导热油加热,干燥周期4h,干燥温度 $120-150^\circ\text{C}$,干燥后物料含水率低于0.5%,干燥设备与导热油锅炉一对一配置(可能不合理,也可能是并联不利于系统调整),与设备就近配置,并设隔间。按丙类面积不超5%做消防。

废水:脱水废水,与物料接触,碱性,涉及重金属盐,不能埋地敷设。

配电:常规配电,无特殊要求。

通风及空调:一般在包覆工序设空调间,单独控制。

3.6.3 发展方向

目前水洗包覆工序是整条产线的瓶颈,窑炉装备大型化解决后,问题将更加突出;工序自动化程度低,工作环境差,劳动强度高,是整个生产环节最需要改进突破的环节。

3.7 二烧混配、烧结及破碎工序

工艺装备看似与一烧类似,但一定要充分理解二烧的目的,从这个角度去配套装备,才能想清楚。二烧温度、烧成周期、温度均匀性要求大大降低,液相析出量小,碱性低,为采用陶瓷回转窑的使用带来了可能。目前已经进入推广阶段,单台设备节能30%以上,产能达到目前装备的4倍以上,同时占地面积只有目前单台设备的60%。

3.8 包装、入库

3.8.1 工艺设计要求:

自动包装已经成熟,但工艺设计时仍应注意以下内容:

1)包装机选择应考虑25kg袋和吨袋包装两种规格;因材料价值高包装系统的称量精度应达到千分之一;包装效率应符合节拍要求;应注意包装阀口包装要求;充氮要求。

2)包装系统应包括主包装机、封口、打标、打码、码垛等系统,各工序应稳定平衡。

3)包装间设空调系统,进行温度控制。精度不高。

3.8.2 土建及公用配套

采用混凝土框架结构立体布置,均布载荷 300kg ,集中载荷按设备。包装间门应采用电动卷帘门并配套门禁及光感控制,并满足叉车出入要求。

3.8.3 技术发展方向:

增加大批混设备,单次处理量20吨以上,以提高产品粒度均匀性。

结束语:总而言之,在工艺设计、工程设计、工艺装备提升方面的问题及技术措施,指出技术方向,进助力高镍三元正极材料规模化、精益化、智能化发展能很好的满足要求。

参考文献:

[1]《锂离子电池三元材料—工艺技术及生产应用》王伟东 仇卫华丁倩倩 等编著

[2]《锂离子电池制造原理与应用》杨邵斌 梁正 等编著

[3]田华.无机非金属材料的应用与发展趋势[J].现代盐化工,2018,45(06):17-18.