

气流破碎在高纯碳酸锂粉末粒径优化中的应用

刘骥飞¹, 戴剑锋¹, 贾钰泽², 袁扬²

(¹兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,甘肃 兰州 730050;²国家镍钴新材料 工程技术研究中心,甘肃 兰州 730010)

摘要:通过气流破碎优化经碳化-离子交换-热解辅以高温干燥工艺制备的高纯碳酸锂粉体材料的粒径分布,研究 发现气流破碎系统的喂料阀频率、分级轮和引风机频率变化对物料的粒径分布有重要影响。对 4 种不同粒度的 样品共计 18 组实验分析各因素对物料粒径的影响,当设置喂料阀频率 25~28Hz、分级轮频率 30~35Hz、引风 机频率 35~40Hz 时破碎效果最佳,该工作参数对于样品初始粒径在 5µm≤d₁₀≤14µm、20µm≤d₅₀≤50µm、 70µm≤d₅₀≤110µm 范围的碳酸锂颗粒粒径优化控制具有普适性。合理的气流破碎参数设置不仅使高纯碳酸锂物 料具有良好的分散性和较规则的形貌,而且经等离子耦合激光光谱仪 (ICP) 检测证明气流破碎后不会引起高纯 碳酸锂磁性异物和杂质含量的增加。这一研究对优化粉体材料形貌、实现特定粒度材料制备具有一定意义。 关键词: 气流破碎;热解;频率;粒度分布;优化

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 1000 - 6613 (2018) 11 - 4162 - 06 DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2018-0423

Jet milling in optimization of particle size of high purity lithium carbonate

LIU Jifei¹, DAI Jianfeng¹, JIA Yuze², YUAN Yang²

(¹ State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; ² National Nickel and Cobalt Advanced Materials Engineering Research Center, Lanzhou 730010, Gansu, China)

Abstract: High purity lithium carbonate has been prepared by carbonization, ion exchange, control pyrolysis and high-temperature drying process. It has optimized particle size distribution by bringing in a jet milling process. It was found that the frequency of feeding machine, the grading wheel and induced fan has an important influence on the distribution of material particle size. A total of 18 groups of experiments were conducted on 4 samples with different granularities to analyze the optimal control technology of material particle size by various influencing factors. The results indicated the milling was optimal when the frequency of feeding machine, the grading wheel and induced fan reached 25—28Hz, 30—35Hz and 35—40Hz, respectively. This proposed parameter has general applicability to the particle size of materials within the range $5\mu \ll d_{10} \le 14\mu m$, $20\mu m \le d_{50} \le 50\mu m$, $70\mu m \le d_{50} \le 110\mu m$. In addition, by the help of these suitable jet milling parameters setting technologies, high purity lithium carbonate not only has good dispersion and regular appearance, but also the magnetic foreign bodies and impurities make no difference whether milling or not. The study has guiding significance for optimizing the shape of powder materials and realizing the preparation of specific particle size materials.

Key words: jet milling; pyrolysis; frequency; particle size distribution; optimization

收稿日期: 2018-03-05; 修改稿日期: 2018-07-25。

先进结构研究。通讯作者:戴剑锋,教授,博士生导师,研究方向为 纳米储能和磁性材料。E-mail: daijf@lut.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(11664023)。

第一作者:刘骥飞(1990一),男,博士研究生,研究方向为储能材料

化石能源供给系统衍生出的能源危机和环境污 染问题已成为21世纪全球面临的最大挑战。锂离子 电池(LIB)兼具高比能量、长循环寿命以及环境 友好等特性,成为目前储能材料开发中最可行的技 术路线和研究焦点^[1]。从电极材料结构优化构筑到 新材料复合体系的应用,研究人员不断尝试各种提 高锂离子电池能量密度的途径。不管是应用于便携 式电子设备、动力电池以及调峰储能领域的钴酸锂、 磷酸铁锂、镍钴锰酸锂正极材料还是钛酸锂材料, 其电化学性能对前体材料的合成粒度、形貌、纯度 等都提出严苛要求^[2]。不同尺度的颗粒分离工艺对 于固体加工技术中微纳米物料的生产具有重要意 义。为增加电极体积能量密度,应提高活性电极组 件的振实密度,即使用初级粒子形成密集堆积的二 次粒子,这需要各前体间均匀混合分布,而作为关 键前体材料的高纯碳酸锂(Li2CO3),其粒径分布、 表面形貌、纯度、可加工性等对高比容量 LIB 电化 学性能的影响极其关键^[3-4]。

Li₂CO₃制备中由于颗粒之间的团聚、粘连会造 成与金属氧化物混料烧结不均匀现象,最终影响电 极材料电化学性能,因此需要粉碎设备对其进行解 理。目前,研究应用中常用的粉磨设备主要包括胶 体磨、机械磨^[5]、气流磨等^[6]。其中胶体磨是物料 穿过高频振动的磨体间隙,利用摩擦冲击对物料进 行破碎,但不适合硬度较高的超细物料粉磨。机械 磨是利用做抛落运动的介质球对物料产生冲击能以 及介质球之间的滑动摩擦对物料产生研磨细化。其 不足在于物料粒径的改变必须及时快速调整球磨机 的球料比参数, 球磨后的物料粒径分布宽泛、介质 球的磨损对高纯物料的杂质影响较大。基于压缩空 气产生亚音速(300~500m/s)气流或热蒸汽的气流 破碎,是利用物料自磨作用对物料进行冲击,使物 料间发生强烈的相互碰撞和剪切以达到细化物料粒 径的目的,具有清洁、可靠、破碎粒度均匀和优良 的热敏材料适应性等优点,是一种极具前景的粉体 物料加工方法[7]。首先,由于气流粉碎强度高且具 有在高速主旋流中进气自行分级的能力,所以比一 般机械式粉碎机粉碎的产品粒径要小很多,粒度分 布更窄,适合精确控制粒度的场合需要。其次,由 于气流粉碎机具有耐磨耐蚀的陶瓷或其他特殊材料 机体内衬,因此经气流破碎后的材料纯度更高。气 流粉碎舱室内的无菌条件可用于粉碎细针头皮下注 射的各种医药品如青霉素等。最值得一提的是,气 流粉碎的高速工质气体所具有的巨大能量使物料表

面状态发生一定微塑性变化,即气流能量将晶格上 部分原子或离子迁移发生机械损失,颗粒内能或表 面能增大,物料颗粒的活性提高了。物料颗粒若干 部分变为无定形结构,如聚氯乙烯微粒发生断链 等。气流粉碎成品的差热分析和 X 射线衍射分析完 全证实了这一点,颗粒的活性增大有利于一些化学 反应的发生^[8]。气流粉碎技术作为超细粉碎工艺的 重要方法,可为现代电子、精细化工、精细陶瓷、 生物工程、医药、复合衬料等行业提供高水平、高 质量的微米及亚微米级超细粉体材料,而作为LIB 正极材料的 Li₂CO₃ 正需要达到粒度分布更窄、纯 度更高、颗粒活性更大的要求。RAMARAO 等^[9] 研究气流破碎参数对 MnBi 合金的相形成和磁性 能,得到合理的引射压力可以使材料粒度分布变窄, MnBi 相的低分解度及线性的消磁曲线。殷鹏飞等^[10] 对气流粉碎时粉体颗粒摩擦产生的静电力做数值模 拟分析研究并提出增大射流速度和荷电电压能有效 提高粉碎过程颗粒的分散性。SHAIBANI等^[11]对比 分析气流粉碎和球磨制备铸铁微粒,结果表明气流 粉碎制备效率更高、分布更均匀。然而,对气流破 碎技术的研究大多集中于设备单一构件对物料粒度 的影响及数值模拟分析,对气流破碎系统耦合作用 下的特定材料粒度分布控制和生产应用研究文献却 鲜有报道。

为满足不同结构和体系电池材料研发和生产所 需 Li₂CO₃ 粒径差异,本文研究了气流破碎对碳化-净化-热解工艺制备的无定形和单斜碳酸锂晶体破 碎特性,所得物料具有平均粒度细、粒度分布窄、 产量大、纯度高及分散性好等特点,在工业性试验 取得理想结果的基础上,成功应用于高纯 Li₂CO₃ 的可控粒径构筑中。

1 实验材料和方法

1.1 材料

将西藏矿业集团购进的纯度 55%、d₅₀ 粒度为 45µm 的 Li₂CO₃ 原料称取 58kg 溶解在 100L 纯水 中,室温搅拌 30min,得到乳白色 Li₂CO₃ 浆化溶液, 将溶液泵入碳化反应塔并加入 1.9m³ 的纯水。开启 CO₂进气阀,将压力保持在 0.1MPa 保压反应 30min 得到碳酸氢锂(LiHCO₃)溶液,将 LiHCO₃溶液流 经离子净化柱除去钙镁杂质后泵入热解反应釜,因 Li₂CO₃溶解度随温度升高而降低的特性,将溶液升 温至 80℃,同时开启搅拌转速 100r/min,通过调整 搅拌时间和转速控制物料的粒度,离心洗涤后得到 Li₂CO₃ 湿料,在马弗炉中 320℃干燥 1h 得到纯度 99.91%的高纯 Li₂CO₃。

1.2 气流破碎系统装置及原理

气流破碎系统如图1所示,系统主要包括喂料 机、分级机、破碎腔、旋风机、收尘室和引风机。 压缩空气在拉瓦尔喷管加速成亚音速气流(300~ 500m/s)形成高速梯度,高湍流气体作为颗粒物料 载体^[7]。物料经负压引射作用进入喷管,高压气流 带着颗粒在粉碎室中作回转运动并形成强大涡旋气 流,物料颗粒之间不仅要发生撞击,而且气流对物 料颗粒也要产生冲击剪切作用,同时物料与粉碎室 内壁发生冲击、摩擦、剪切作用。粉碎合格的细小 颗粒被气流推送至旋风分离室,较粗的颗粒则返回 粉碎腔中继续粉碎^[12-13]。气流破碎物料具有通过物 理作用在常温瞬时完成粒度加工并免于材料化学结 构破坏,其提供的负压环境具有使破碎物料能够免 于污染和泄漏、粒径可控等特点^[14]。



1.3 分析测试仪器

采用日本的 JSM-6700F 场发射扫描电镜 (SEM)表征对粉末进行微观形貌表征与分析,美 国热电公司 Intrepid 等离子耦合激光光谱仪(ICP) 和赛默飞原子吸收光谱仪(ICE3000)测定样品磁 性异物、纯度及杂质含量,岛津 SALD—2300 型激 光粒度仪对样品粒度进行测试。

2 实验结果与讨论

2.1 制备样品化学性能指标

(1) 纯度高 由表 1 看出,样品纯度高于 99.9%,其他杂质要求均满足 GBYS/T 582—2013 高 纯碳酸锂标准。

(2)磁性异物低 磁性异物<0.000047%。 高纯Li₂CO₃因其作为高端动力电池的前体材

表1 离心干燥后及破碎后样品成分表(质量分数)单位:%

成分	干燥后	破碎后	成分	干燥后	破碎后
Li ₂ CO ₃	99.91	99.9	Ni	< 0.0001	< 0.0001
Na	0.009	0.007	Mn	< 0.0001	< 0.0001
Κ	< 0.0001	< 0.0001	Zn	< 0.0001	< 0.0001
Ca	0.001	0.002	Al	0.0002	0.0002
Mg	0.0008	0.0009	Cr	< 0.0001	< 0.0001
Si	0.0005	0.0003	Cd	< 0.0001	< 0.0001
Fe	0.0004	0.0004	Cl	0.0024	0.0025
Cu	< 0.0001	< 0.0001	$\mathbf{SO_4}^{2-}$	0.006	0.006
Pb	0.0001	0.0001			

料与氧化镍钴锰前体同样对纯度、磁性异物含量要 求极为严苛,以及与其他正极材料前体的粒度均匀 匹配特性使得常规粉末冶金破碎设备难以满足对高 纯 Li₂CO₃的粒径构筑要求。因此,气流破碎作为首 选方案,开始应用于高纯粉体粒径构筑的研究焦 点中。

2.2 制备样品物理性能指标

根据碳化-热解合成碳酸锂工艺,经回转窑干燥 后的 Li₂CO₃ 粉体输运至气流磨料仓以备破碎。SEM 和激光粒度仪检测其形貌和粒度分布情况如图 2 所 示。Li₂CO₃ 成不规则块状分布,小颗粒有团聚现象, 激光粒度仪测得 d₅₀ 为 36.69μm,频率分布曲线出现 多峰分布,说明物料分布不均匀且粒径范围较宽。

开启气流破碎保护气后,当工质压力达到 0.6MPa,依次开启分级机、脉冲、旋风阀、粉碎气 体输入阀和喂料机。表1是干燥后 ICP 和 ICE 测得 经破碎后样品中 Li₂CO₃ 及杂质元素含量,对比结果 得出物料在破碎过程中并无引入新的杂质,磁性异 物<0.000072%,各杂质指标优于 GBYS/T 582— 2013 高纯碳酸锂杂质含量要求。

2.3 气流磨参数对微纳颗粒粒径的影响

气流磨破碎过程中控制工质压力为 0.5~ 0.7MPa,工质压力下产生的亚音速气流为进入破碎 腔的物料提供载流和增加动能作用,工质压力越大, 气体流速越快,颗粒之间碰撞能量增加,产品粒度 更小^[15],但过大的工质压力会导致喷嘴压力比失 稳。调节喂料机、分级轮和引风机频率针对破碎前 后不同批次物料采样检测结果见图 3。

图 3(a)~(f)是以相同条件干燥后随机抽取样品 研究其粒径随气流磨喂料机、分级轮和引风机频率 参数设定的变化趋势图。电池级 Li₂CO₃ 物料粒径标 准为 $d_{10} \ge 1 \mu m$, $3 \le d_{50} \le 8 \mu m$, $9 \le d_{90} \le 15 \mu m$ 。 图 3(a)样品 A (初始粒径为 $d_{10}=11.2 \mu m$, $d_{50}=36.69 \mu m$,



d₉₀=93.63μm)在喂料机和引风机频率一定时,物料 进入分级机后受到离心力 F 和介质阻力 R 作用,当 F>R 时,物料撞击转壁并沿壁面向下运动;当 F<R 时,物料脱缚于分级轮向收尘室运动^[16-18]。物 料粒径随分级轮频率降低而升高,分级轮频率高于 35Hz 时,样品破碎粒度 d₉₀为 6.8μm,低于标准粒 径范围。这在图 3(b)结果中得到印证,但分级轮频 率降低至 22Hz 会导致破碎粒度 d₉₀超过 15μm 的标 准值达到 16.23μm。图 3(c)喂料机进料速度决定破 碎腔的持料量^[19],提高喂料机频率以期提升物料产 出效率,但出现了破碎物料粒径整体偏低的现象, 物料粒度 d₅₀在 2~3μm 间波动。这是由于单个颗粒 在工质压力一定时无规则运动动能减小,过多的物 料进入破碎腔,增加了物料间的相互碰撞概率,物 料自磨作用导致粒径偏细现象,因此需要适当降低 喂料机频率。对不同初始粒径的物料进一步研究得 到图 3(d)样品 B (初始粒径为 d₁₀=10.38μm, d₅₀=34.28μm, d₉₀=89.1μm)当喂料机和引风机频率 设定不变时,分级轮频率从 45Hz 降低至 30Hz 时, 物料的 d₅₀粒径由 2μm 升高至 5μm。这与图 3(a)和 (b)的结果相一致。因此根据以上 4 组数据得出结论, 喂料机频率应小于 28Hz,分级轮频率应小于 35Hz, 引风机频率应设定 35~40Hz。引风机转速决定收尘 室的收尘料量大小,物料粒径随引风机频率升高而 升高,引风机频率越大,单位时间内负压抽出的微 粉细料越多,物料破碎后粒径增大,但过大的引风 频率设置会导致收尘料量增多而降低单位时间生产 效率。图 3(e)样品 C (初始粒径为 d₁₀=6.17μm, d₅₀=24.12μm, d₉₀=78.89μm)设定频率如图 3(e) 所示,当分级轮频率为 38Hz,物料粒径偏小,这与

图 3(a)结果一致,虽然各样品的初始粒度存在一定 的大小差异,但经过破碎后的样品粒度基本不会出 现过大偏差。表明气流磨的参数设定具有一定的普 适性。图 3(f)样品 D (初始粒径为 $d_{10}=9.62\mu m$, d50=34.54µm, d90=105.31µm)各频率参数设定如 3(f) 所示,进一步降低分级轮频率至 28Hz 时,出现 d90 接近标准值上限的趋势。同样符合分级轮频率对物 料粒径变化的影响趋势。另外,从图 3(a)~(f)中观 察到一个有趣的现象是,当分级轮的频率设定总是 低于引风机频率设定 5Hz 时,每个破碎后的样品分 别从 d10 到 d50 和 d50 到 d90 的两段粒径曲线斜率变化 很小,没有出现急剧增加现象,表明当分级轮频率 和引风机频率设定相差 5Hz 时,样品的粒度离散程 度更低,有益于粉体材料粒径的均匀分布。图 4(a)SEM 照片显示样品 C 经喂料频率 25Hz、分级机 频率 35Hz、引风频率 40Hz 破碎后物料粒径分布均 匀,无明显的不规则大颗粒和微纳颗粒,与图 4(c)





(b) 气流破碎后样品的SEM照片(4000倍)



图 4 扫描电镜和激光粒度仪对破碎后样品的形貌和粒度 表征

激光粒度仪测试结果相符。

3 结论

(1) 高纯 Li₂CO₃ 对终端产品粒径要求 $d_{10} \ge$ 1 μ m, 3 \le $d_{50} \le$ 8 μ m, 9 \le $d_{90} \le$ 15 μ m 的物料, 气流 破碎参数区间应设定喂料机频率 25~28Hz, 分级轮 频率 30~35Hz, 引风机频率 35~40Hz。

(2)通过共计 18 组实验研究发现对粒度在 5≤d₁₀≤14µm,20≤d₅₀≤50µm,70≤d₅₀≤110µm 范围内的初始物料,该破碎参数设定具有普遍适用 性。物料经气流破碎后纯度和磁性异物含量均优于 指标要求。合理的频率设定在满足破碎效率、降低 能源消耗的同时,通过物料间的自磨和亚音速气流 剪切力协同作用下达到破碎目的。

(3)当分级轮频率和引风机频率设定相差 5Hz 时,样品的粒度离散程度更低,有益于粉体材 料粒径的均匀分布。

参考文献

- 华政,梁风,姚耀春. 电动汽车电池的发展现状与趋势[J]. 化工进展, 2017, 36(8): 2874-2881.
 HUA Zheng, LIANG Feng, YAO Yaochun. Status and development trend for battery of electric vehicles[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(8): 2874-2881.
- [2] LIU Jifei, DAI Jianfeng, WANG Qing, et al. Synthesis of nanostructured mat as flexible electrode for advanced lithium ion batteries *via* electrospinning[J]. Crystal Research & Technology, 2018, 53(2): 1700112.
- [3] TABORGA P, BRITO I, GRABER T A. Effect of additives on size and shape of lithium carbonate crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2017, 460: 5-12.
- [4] 宋昌斌,李润超. 碳酸锂在水中的溶解度和超溶解度的测定及热力学分析[J]. 化工进展, 2016, 35(8): 2350-2354.
 SONG Changbin, LI Runchao. Measurement and thermodynamic analysis of the solubility and supersolubility of lithium carbonate in water[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(8): 2350-2354.
- [5] GUZZO P L, SANTOS J B, DAVID R C. Particle size distribution and structural changes in limestone ground in planetary ball mill[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 126(1): 41-48.
- [6] ELHAM A, MOHAMMAD G, HAMID A. Production of CuSn₁₀ bronze powder from machining chips using jet milling[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 92(1/2/3/4): 663-672.
- [7] 蔡艳华,马冬梅,彭汝芳,等.超音速气流粉碎技术应用研究新进展[J]. 化工进展,2008,27(5):671-675.
 CAI Yanhua, MA Dongmei, PENG Rufang, et al. New research progress of supersonic speed airflow grinding technology[J].
 Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(5): 671-675.
- [8] 崔岩. 气流粉碎过程的破碎理论研究及计算机仿真系统开发[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.

CUI Yan. Smash theory research and development of computer simulation system of jet milling process[D]. ShangHai: East China University of Science and Technology, 2011.

- [9] RAMARAO N V, HADJIPANAYIS G C. Influence of jet milling process parameters on particle size, phase formation and magnetic properties of MnBi alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 629: 80-83.
- [10] 殷鹏飞,张蓉,李银冰,等. 气流粉碎/静电分散中粉体颗粒运动 规律的数值模拟研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(12): 3052-3057.

YIN Pengfei, ZHANG Rong, LI Yinbing, et al. Numerical simulation of the dynamic process of micropowder during jet milling/electrostatic dispersion[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(12): 3052-3057.

- [11] SHAIBANI M E, GHAMBARI M. Characterization and comparison of gray cast iron powder produced by target jet milling and high energy ball milling of machining scraps[J]. Powder Technol., 2011, 212(1): 278-283.
- [12] RODNIANSKI V, KRAKAUER N, DARWESH K, et al. Aerodynamic classification in a spiral jet mill[J]. Powder Technology, 2013, 243: 110-119.
- [13] 杨裴,夏俊玲,石硕年,等. 气流粉碎技术在尼莫地平微粉生产中的应用研究[J]. 无机盐工业,2005,37(1):50-52.
 YANG Pei, XIA Junling, SHI Shuonian, et al. Application of airflow pulverization in the production of nimodipine powder[J]. Inorganic

Chemicals Industry, 2005, 37(1): 50-52.

- [14] PICOT A, LACROIX C. Effect of micronization on viability and thermotolerance of probiotic freeze-dried cultures[J]. International Dairy Journal, 2003, 13(6): 455-462.
- [15] GODET-MORAND L, CHAMAYOU A, DODDS J. Talcgrinding in an opposed air jet mill: start-up, product quality and production rate optimization[J]. Power Technology, 2002, 128(2/3): 306-313.
- [16] 陈海焱. 磨料微粉专用加工系统研究[J]. 金刚石与磨料具工程, 2001, 121(1): 31-33.
 CHEN Haiyan. Research on the special system of processing abrasive fine powder[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2001, 121(1): 31-33.
- [17] SPOTTER C, ELSKAMP F, HENNIG M, et al. Separation curves of screening and air classifying processes at low material loadings[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2017, 89(12): 1726-1738.
- [18] 陈海焱,陈文梅,胥海伦. 气流分级机操作参数对分级性能的影响[J]. 工程科学与技术,2006,38(3):87-91.
 CHEN Haiyan, CHEN Wenmei, XU Hailun. Effects of the operation parameters on the air classifier performance[J]. Advanced Engineering Sciences, 2006, 38(3): 87-91.
- [19] 刘雪东,卓震. 超细气流粉碎分级系统产品粒径的确定与控制[J]. 石油化工高等学校学报,2001,14(1):60-63.
 LIU Xuedong, ZHUO Zhen. Determination and control of product size for a ultrafine milling classifying closed loop system[J]. Journal of Petrochemical Universities,2001,14(1):60-63.