



Ricerca di Sistema elettrico

Progettazione di un processo di fabbricazione del LiFePO

Stefano Galli, Pier Paolo Prosinì

PROGETTAZIONE DI UN PROCESSO DI FABBRICAZIONE DEL LIFEPO₄

Stefano Galli e Pier Paolo Prosini (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E DEI RISULTATI.....	5
2.1 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DEL LiFePO_4 (LITIO FERRO FOSFATO)	5
2.2 BILANCI DI MATERIA	7
2.3 APPARECCHIATURE DI PROCESSO ED AUSILIARI	8
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	12

Sommario

Sulla base di dati precedentemente ricavati da attività di laboratorio, si è definito un processo per la produzione di LiFePO_4 per la preparazione di catodi di batterie al litio. L'obiettivo del progetto prevede la realizzazione, sperimentazione e messa a punto di un impianto pilota per la produzioni di piccole, ma significative rispetto alla scala laboratorio, quantità di LiFePO_4 , utilizzando operazioni unitarie che possano poi fornire informazione per un ulteriore scale-up a livello industriale.

La presente fase del progetto ha riguardato l'individuazione delle fasi del processo, in cui può essere suddiviso la produzione, e la definizione ed acquisizione delle apparecchiature adatte a svolgere le principali e critiche operazioni unitarie (miscelazione, separazione, cottura e macinazione).

1 Introduzione

La realizzazione di un impianto pilota per la produzione di LiFePO_4 per la preparazione di catodi di batterie al litio trova la sua ragione nella ricerca di un sistema che possa produrre tale materiale di determinata composizione e qualità

(1) in quantitativi discreti

(2) con apparecchiature che avessero caratteristiche di funzionamento simili a quelle necessarie per un eventuale ed ulteriore salto di dimensione (*scale-up*) a livello industriale.

Le informazioni della chimica di base del processo sono state fornite da precedenti attività sperimentali di laboratorio [1]. Dall'analisi delle procedure utilizzate, dalle condizioni operative e dalle problematiche lì risolte, sono state quindi individuate le operazioni unitarie che costituiscono il processo.

Passo successivo è stato quello di individuare, su una scala leggermente maggiore a quella del laboratorio e tenendo conto di quello che poteva essere l'applicazione industriale finale, le apparecchiature adatte a svolgere le varie fasi del processo, cercando per ognuna di esse la possibilità di un controllo quanto più accurato possibile delle varie variabili operative (tempi di agitazione e miscelazione, velocità di miscelazione, temperatura dei forni, granulometria delle polveri, atmosfere controllate e grado di vuoto, ecc.).

La presente relazione ha lo scopo di fornire la descrizione del processo nelle sue fasi, i bilanci di materia per la produzione attesa (circa 2000 g di LiFePO_4) e la tecnologia e le apparecchiature scelte per svolgere le varie operazioni unitarie.

2 Descrizione delle attività svolte e dei risultati

2.1 Descrizione del Processo di produzione del LiFePO_4 (litio ferro fosfato)

Il processo di produzione del LiFePO_4 è riportato nello schema a blocchi di figura 1.

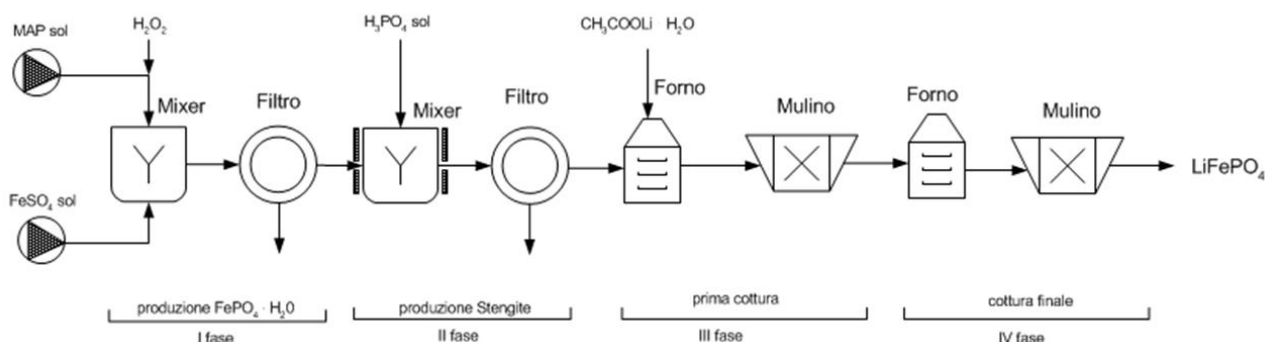
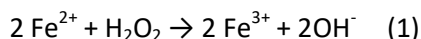


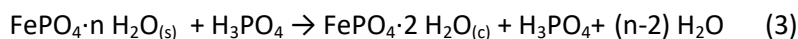
Figura 1. Schema a blocchi del processo di produzione del LiFePO_4 .

Il processo completo consiste di due fasi uguali e successive di miscelazione-separazione, seguite da altre due fasi uguali e successive di cottura in forno-macinazione.

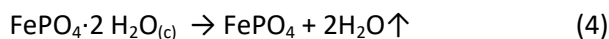
I^a FASE. La prima fase (produzione di FePO₄·nH₂O) di miscelazione-filtrazione consiste nel miscelare a temperatura ambiente due soluzioni acquose (rispettivamente 15 L di FeSO₄ e 15 L di MAP - fosfato di monoammonio - NH₄H₂PO_{4(s)}). La parte liquida è quindi separata dal prodotto solido precipitato in forma amorfa (FePO₄ · nH₂O – bianca gelatinosa) mediante un filtro. Le reazioni che si verificano sono riassunte nelle seguenti equazioni:



II^a FASE. Il prodotto che si ottiene dalla prima fase alimenta la seconda fase (produzione della strengite), dove il solido viene sospeso (miscelato) in una soluzione acquosa acida (24 L di acqua con 864 grammi di una soluzione di acido fosforico all'85% - pari a 735 grammi di H₃PO₄ [PM = 98], 7.5 moli). Tale miscelazione avviene a temperatura moderata (80°C), per favorire la produzione di strengite (Fe³⁺ PO₄·2H₂O) cristallina (eq. 3). Il prodotto, dopo raffreddamento naturale, è separato mediante filtrazione.



III^a FASE. La terza fase (“prima cottura”) consiste nel riscaldamento a 300 C, contemporanea ma separata, della strengite prodotta della seconda fase (che passa a FePO₄ [PM = 150.8], eq. 4), e del litio acetato biidrato (CH₃COOLi·2H₂O [PM = 102]), che diventa litio acetato anidro (CH₃COOLi [PM = 66] eq. 5). L’obiettivo è ottenere 1.8 kg di ferro (III) fosfato FePO₄ (12 moli) e 0.9 kg di litio acetato anidro (13.7 moli) a partire da 1.4 kg di litio acetato biidrato (13.7 moli). I due prodotti solidi, provenienti dalla fase della cottura precedente con il rapporto Li/Fe = 1.13, sono quindi polverizzati e miscelati intimamente.



IV^a FASE. Nella quarta ed ultima fase le polveri anidre ottenute nella precedente fase sono riscaldate ancora in forno prima a 300°C (20-30 minuti) e quindi a 550°C (20-30 minuti). La successiva macinazione avrà come prodotto la polvere grigia di LiFePO₄ (1.85 kg) eq. 6.



La figura 2 mostra il flow sheet relativo alla sintesi del LiFePO₄ in cui sono riportate le operazioni unitarie da compiere.

la sintesi è attuabile tramite undici operazioni unitarie di cui due sono di dissoluzione (1-3), due di miscelazione in fase liquida (2-4), due sono di filtrazione (5-7), due di disidratazione (8-9), una di cristallizzazione in fase liquida (6), una di miscelazione meccanica tra solidi (10) ed una cristallizzazione in fase solida o di sinterizzazione (11).

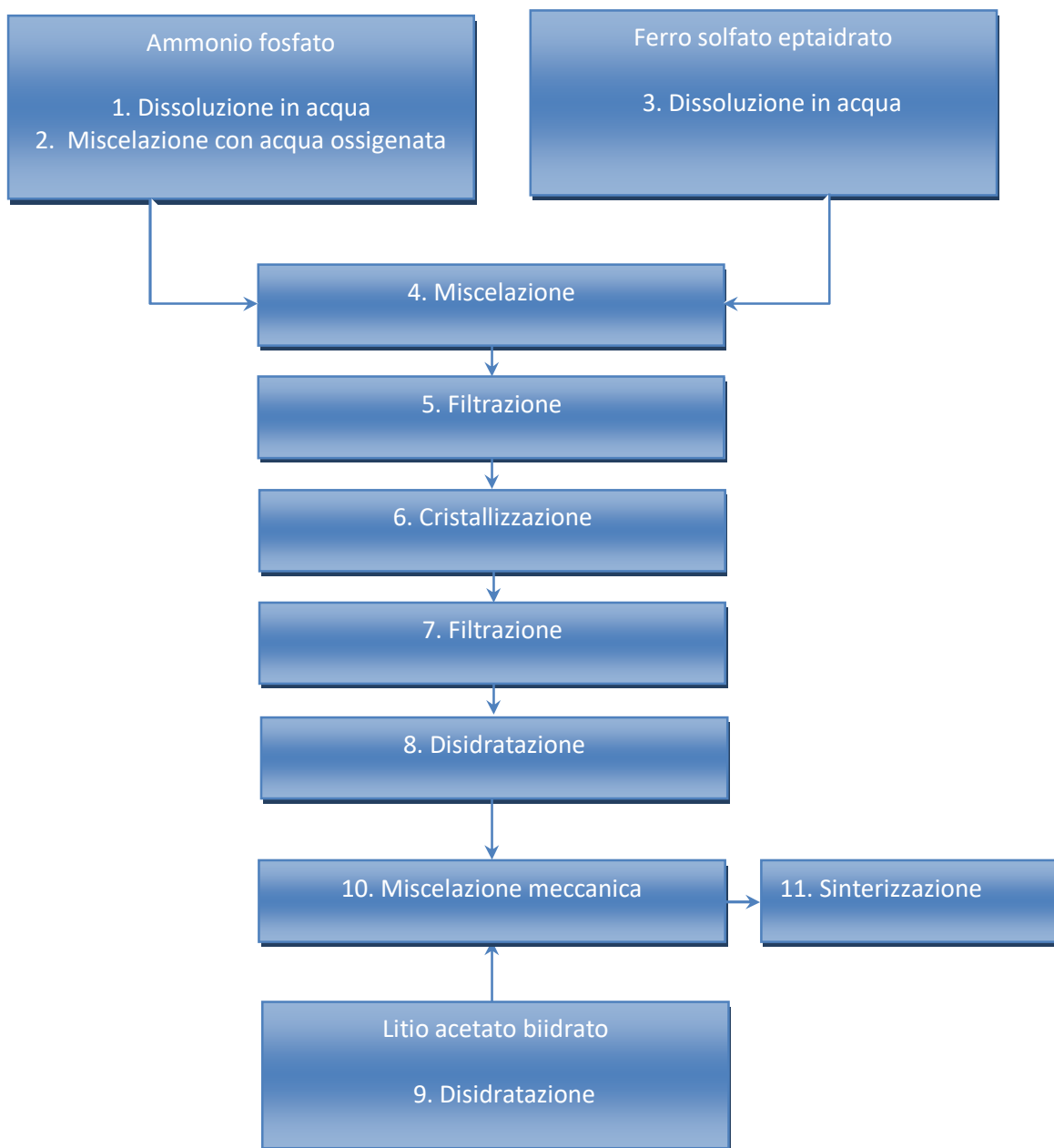


Figura 2. Flow sheet delle operazioni unitarie relative al processo di produzione del LiFePO_4 .

2.2 Bilanci di materia

Si è fissato come obiettivo della sperimentazione la produzione di 2000 g di LiFePO_4 . A partire da questo dato, si sono valutate, stechiometricamente ed a ritroso, le quantità degli intermedi e dei reagenti utili a tale produzione. Tali quantità sono da considerarsi teoriche in quanto non si sono considerati né i gradi di conversione delle reazioni principali, né le quantità di materiale che partecipa a reazioni parallele indesiderate, né le ovvie dispersione del materiale nei recessi del circuito. Le valutazioni di questi punti saranno oggetto dell'analisi dei risultati forniti dalla sperimentazione.

I dati teorici risultanti, che saranno utilizzati come dati di ingresso (e di riferimento) della sperimentazione, sono riportanti in tabella 1, dove si evidenziano i dati dei reagenti e prodotti attesi dalle quattro fasi in cui si è suddiviso il processo.

Tabella 1. Dati di riferimento del processo di produzione di LiFePO₄

			composto	PM	moli	g	L
MISCELAZIONE 1 e	reagente	NH ₄ H ₂ PO ₄	fosfato di monoammonio	115	12,67	1457,79	
		in soluzione acquosa	H ₂ O	18,02	832,64		15,00
		NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	Sodium phosphate monobasic di	156	12,67	1977,31	
							15,00
FILTRAZIONE 1	reagente	FeSO 4* 7H ₂ O	Solfato ferroso	278,9	12,67	3534,85	
		in soluzione acquosa	H ₂ O	18,02	832,64		15
	reagente	H ₂ O ₂ 30%	acqua ossigenata	34	6,34	718,21	
MISCELAZIONE 2 e	prodotto intermedia	FePO ₄ · nH ₂ O	fosfato ferrico	150,8	12,67	1911,66	
FILTRAZIONE 2	reagente	H ₃ PO ₄ 85%		98	6,85	789,88	
COTTURA 1 (300 C)	prodotto intermedia	Fe ³⁺ PO ₄ · 2H ₂ O	strengite	186,9	12,67	2368,19	
	prodotto intermedio	FePO ₄		150,8	12,67	1911,28	
COTTURA 1 (300 C)	reagente	CH ₃ COO Li · 2H ₂ O	litio acetato biidrato	102	14,58	1486,69	
		in soluzione acquosa	H ₂ O				
	prodotto	CH ₃ COO Li (di cui Li)	litio acetato anidro	66 6,94	14,58	961,98 101,15	
MISCELAZIONE e COTTURA 2 (350 e 550 C)	prodotto finale	polvere grigia di LiFePO ₄ Li/Fe		157,8	12,67	2000,00 1,15	

2.3 Apparecchiature di processo ed ausiliari

Stimate le quantità in gioco, il passo successivo è stato quello di individuare la tipologia di apparecchiature dell'impianto pilota necessarie a svolgere le varie fasi del processo. Il principio di funzionamento svolto dalle singole apparecchiature pilota dovrebbe, per quanto possibile, essere analogo a quello svolto dalle macchine di taglia industriale, così da permettere di fornire elementi per lo *scale-up*. Tra tutte le operazioni unitarie presenti nel processo (miscelazione, disidratazione, separazione, macinazione) si è individuato nella separazione liquido-solido la fase più critica, in quanto le dimensioni minime di sistemi di separazione con diversi meccanismi (principalmente centrifugazione e filtrazione), presenti sul mercato, hanno differenze di vari ordini di grandezza in termini di capacità, dimensioni e costi.

Per la prima e seconda fase, dove sono previste una miscelazione-filtrazione, con separazione del prodotto, si era pensato dapprima di poter utilizzare una centrifuga, in grado di svolgere contemporaneamente le due operazioni. Contatti sono stati presi con industrie produttrici di apparecchiature, di alta qualità e con alto grado di automazione, destinate al settore farmaceutico (SOITRA, Comi Condor), ma con elevate capacità minime e costi elevati. Apparecchiature di più semplice realizzazione sviluppate per il settore industriale alimentare, in grado di svolgere la stessa funzione di miscelazione e separazione centrifuga, avrebbero invece richiesto modifiche consistenti sia nella parte meccanica che nella logica di controllo.

In alternativa si è quindi optato di separare le due operazioni presenti in questa fase, effettuando dapprima una miscelazione e quindi inviando la soluzione prodotta ad un filtro a tamburo. La fase di miscelazione è quindi effettuata con un mixer a braccio della VELP Scientifica (modello ES; volumi fino a 15 L, viscosità max 1,000 mPa*s; velocità regolabile fino a 1300 rpm), già disponibile presso il laboratorio, mentre per la filtrazione si utilizza un filtro a tamburo specificatamente sviluppato per studi esplorativi (Kappa Tau Filters) [2, 3] (fig. 3).

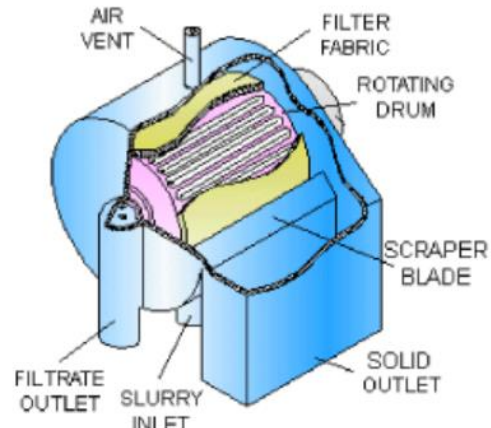


Figura 3. A sinistra: filtro a tamburo (Kappa Tau Filters). A destra disegno esemplificativo delle parti costituenti il filtro.

Il filtro consiste di un tamburo filtrante e rotante in grado di separare la parte solida che si stratifica sulla superficie esterna del tamburo, e si separa dalla parte liquida che è aspirata, per la depressione presente nel tamburo, attraverso la tela che avvolge il tamburo stesso. La parte solida che man mano si accumula sulla superficie verrà separata da una lama.

Per la specifica sperimentazione sono stati acquisiti due filtri con diverse caratteristiche del tessuto filtrante con dimensione dei pori rispettivamente di 7-10 micron e 15-45 micron.

Il filtro a tamburo, per funzionare, richiede un numero di ausiliari, quali pompa di alimentazione – non mostrata nello schema - , serbatoi a tenuta ed una pompa da vuoto (fig. 3).

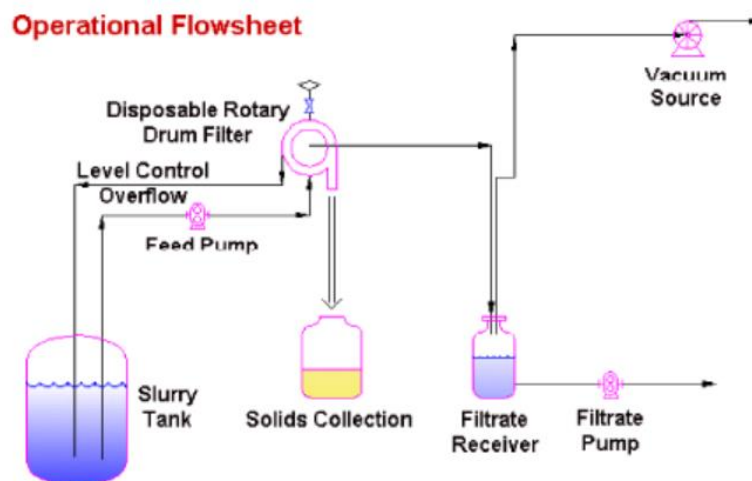


Figura 3. Apparecchiature ausiliari del filtro a tamburo

Per l'alimentazione controllata al filtro si è fatto ricorso ad una pompa peristaltica (Masterflex 7523-60) (occorre qui notare che tale pompa peristaltica sarà utilizzata anche durante le miscele richieste nel processo. A tale scopo, per movimentare due soluzioni contemporaneamente, la pompa è stata dotata di due teste pompanti L/S Easy-Load (Figura 4 a sinistra), così da permettere l'alimentazione simultanea e controllata delle due soluzioni verso il miscelatore. Poiché la portata dipende sia dalla velocità di rotazione

del motore e dal diametro calibrato del tubo, si sono acquisiti due tipologie di tubo adatti che hanno intervalli di portata differenti: C-FLEX #18 : 23-2300 ml/min e C-FLEX #25 10-1000 ml/min).



Figura 4. A sinistra: Pompa peristaltica (Masterflex 7523-60) equipaggiata di due teste pompanti L/S Easy-Load. A destra: pompa peristaltica da vuoto HYCO modello ML86.23

Per creare il vuoto nel tamburo rotante del filtro si farà uso di una pompa da vuoto – disponibile - HYCO modello ML86.23 (flusso libero 33 L/min, pressione/vuoto Figura 4 a destra).

Per preparare le soluzioni è stato allestito un sistema di agitazione meccanica per liquidi come mostrato in figura 5 a sinistra.



Figura 5. A sinistra: agitatore Stirrer ES della VELP Scientifica per preparare le soluzioni dei reagenti. A destra: serbatoi in plastica per il contenimento delle soluzioni.

Poiché il costruttore del filtro suggerisce, per un corretta operazione, valori di vuoto intorno ai 600 mbar e portate di 100-200 L/min, problemi di funzionamento si potrebbero trovare a causa della scarsa depressione presente nel tamburo.

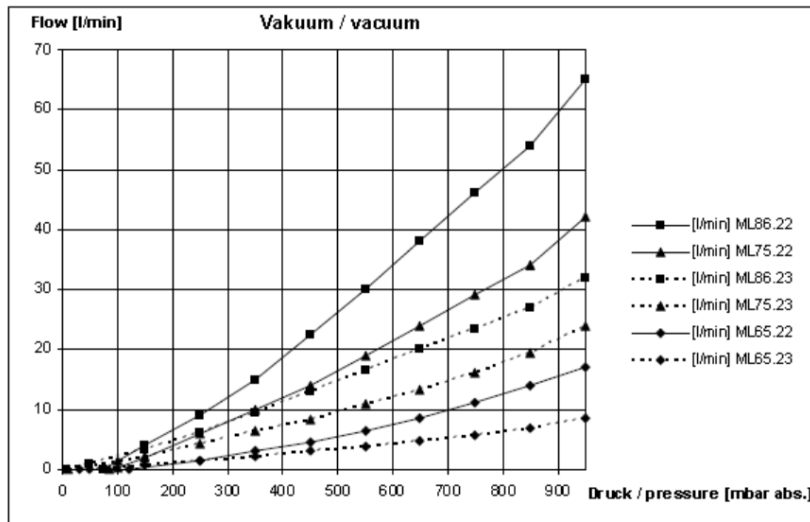


Figura 6. Curva caratteristica della pompa da vuoto HYCO ML86.23

Completano il circuito i serbatoi (capacità 30 L Figura 5 a destra) e la bilancia (SINERGICA TTN30, portata 30 kg, divisione 5 g, Figura 7), essenziale per la preparazione dei reagenti e per la verifica dei bilanci di materia del processo.



Figura 7. Bilancia SINERGICA TTN30 da 30 kg di portata.

Per quanto riguarda le apparecchiature necessarie alla terza e quarta fase del processo (cottura e macinazione), si è optato, dopo una ricerca di mercato, di fare uso di un forno già disponibile nei laboratorio (Carbolite, Figura 8 a sinistra), in grado di raggiungere i 1100 C in atmosfera controllata.

Per quanto riguarda invece la macinazione si è scelto, anche qui dopo estesa ricerca di mercato, per un mulino ultracentrifugo della Retsch (modello ZM 200, 6,000-18,000 giri/min, 1300 W)[4], indicato per una macinazione rapida di materiali morbidi, medio-duri e fibrosi, in grado di trattare materiali di ingresso di dimensioni fino a 10 mm riducendo gli stessi a dimensioni inferiori a 40 µm e in quantità fino al massimo di 900 ml. Anche se probabilmente l'intero quantitativo del processo sarà trattato batch in più riprese, la tecnica della macinazione a livello industriale appare quella più fattibile e plausibile. Il mulino è stato acquisito con un rotore a 12 denti ed un setaccio in Conidur con fori da 0.5 mm (Figura 8 a destra).



Figura 8. A sinistra: Forno Carbolite, in grado di raggiungere i 1100 C in atmosfera controllata. A destra: mulino della Retsch con rotore a 12 denti ed un setaccio in Conidur con fori da 0.5 mm.

3 Riferimenti bibliografici

- [1] P.P. Prosini, C. Cento, P. Gislone - "Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali catodici con prestazioni migliorate - Test elettrochimici e valutazione tecnico-economica" - Report RdS/2012/240
- [2] <https://www.youtube.com/watch?v=CMWz1AomESE>
- [3] J. Kossik, - "Operation of a Disposable Rotary Drum Filter" – presented at AIChE Annual Meeting, November 4 - 9, 2001,
- [4] http://www.sun-way.com.tw/Files/DownloadFile/ZM200_brochure.pdf