

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101754932 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 23

(21) 申请号 200880025029. 8

(22) 申请日 2008. 07. 14

(30) 优先权数据

102007033460. 7 2007. 07. 18 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 01. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/005738 2008. 07. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02009/010263 DE 2009. 01. 22

(73) 专利权人 南方化学股份公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 克里斯蒂安·伏格勒 克劳斯·朗格

安德雷斯·波勒纳

吉哈德·努斯普勒

(74) 专利代理机构 北京金阙华进专利事务所

(普通合伙) 11224

代理人 吴甘棠

(51) Int. Cl.

C01F 11/46 (2006. 01)

C01B 25/45 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1375427 A1, 2004. 01. 02,

US 2005/0180912 A1, 2005. 08. 18,

CN 1867514 A, 2006. 11. 22,

US 2003/0228251 A1, 2003. 12. 11,

JP 特开平 11-35319 A, 1999. 02. 09,

DE 4130409 A1, 1993. 03. 18,

US 2004/0167251 A1, 2004. 08. 26,

H. A. O' HERN et al. .EFFECT OF MIXING
CONDITIONS IN BARIUM SULFATE PRECIPITATION.
《INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY
FUNDAMENTALS》. 1963, 第2卷(第4期), 267-272.

审查员 孙雅雯

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于制备硫酸钡的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于制备硫酸钡的方法。在所述方法中, (i) 提供含有锂离子和硫酸盐离子的水溶液, 和 (ii) 在超过 50°C 的温度下加入固体氢氧化钡, (iii) 氢氧化钡加入少于 15 分钟的时间。本发明还涉及可以使用本发明的方法的硫酸钡。



1. 一种用于制备硫酸钡和锂过渡金属磷酸盐的循环方法,其包括
 - (i) 制备含有锂和硫酸盐离子的水溶液,和
 - (ii) 在超过 50°C 的温度下加入固体氢氧化钡,
 - (iii) 其中,在少于 15 分钟的时间内加入氢氧化钡 ;及其中
在添加固体氢氧化钡过程中和添加后搅拌混合物,
所得到的硫酸钡与母液分离,及
含氢氧化锂的母液与含磷酸和至少一种过渡金属硫酸盐的酸溶液混合。
2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,所述方法在没有晶种的情况下进行。
3. 根据权利要求 2 的方法,其特征在于,所述固体氢氧化钡在少于 5 分钟的时间内加入。
4. 根据前述权利要求中任一项的方法,其特征在于,把步骤 (i) 的含有锂和硫酸盐离子的水溶液,在进行步骤 (ii) 之前,通过加入氢氧化锂和调至高于 10 的 pH 值进行预处理,且分离其中所得到的沉淀物。
5. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,所分离的沉淀物用作制备锂金属磷酸盐的原料。
6. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于,所分离的沉淀物通过酸化转化成易溶的磷酸氢锂。
7. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,含有硫酸锂的预处理溶液通过反渗透转到浓缩相。
8. 根据权利要求 7 的方法,其特征在于,在反渗透之前,含有硫酸锂的预处理溶液通过加入硫酸进行中和,或轻微酸化到 7 和 2 之间的 pH。

用于制备硫酸钡的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备硫酸钡和锂金属磷酸盐的方法。

[0002] 背景技术

[0003] 硫酸钡和锂金属磷酸盐都具有很大的工业价值：

[0004] 硫酸钡特别用于制备相纸、清漆和塑料，且还用于医疗诊断和医用塑料。硫酸钡是高质量的、纯白惰性的、耐酸碱的，具有极高耐气候性的填充剂。

[0005] 具有所谓高“亮度”的硫酸钡，其具有小的比表面积和低的吸油值以及良好的可分散性，称作“钡白 (blanc fixe)”且用作白色颜料和填充剂。

[0006] 特别高质量的和细微分散的“钡白”类型，也特别适于在化妆品和防晒剂中使用 (W0 01/92157)。关于“钡白”的更详细的资料，J. Hocken 已在例如 Euro Coat, Lyon 9/97, 1-14 页中加以论述。

[0007] 由于其对 X- 射线的高吸收和高生物惰性，故它也用作医学造影剂。

[0008] 具有 0.5-1 μm 的平均粒径和窄的粒度散布，即特别具有单模粒度分布的钡白类型，具有最大光散射效应并因此特别适合作为白色颜料或钛白的替代品 (Machunsky, E. Winkler, J., Polymers Paint Colour Journal (1990) 180, 350-354)。

[0009] 钡白通常通过使苛性钠溶液和硫酸或硫酸钠溶液，与氧化钡或硫化钡的水溶液反应而以工业规模制备。颗粒形态通过调节反应条件如 温度、浓度、pH、混合和搅拌速度、晶种或者还有有机添加剂的添加来确定。

[0010] 特别地，有机添加剂近来已经用于改善硫酸钡的颗粒形态 (W001/58809)。

[0011] 为了获得具有高亮度的产物，在制备“钡白”时，对于起始溶液的纯度具有严格的要求，特别是对于影响亮度的金属（例如，过渡金属和重金属）的存在。

[0012] 按照 W0 00/76919, 硫酸钡也可以利用硫酸从溶解的氢氧化钡制备，但除了高的原料成本外，氢氧化钡的低溶解性也使得这一方法在经济上无吸引力。

[0013] 最近，锂金属磷酸盐化合物，特别是锂过渡金属磷酸盐化合物，已广泛地用作电池中的阴极和阳极材料 (US 5, 910, 382, W0 02/099913)。

[0014] 除了固态合成法外，也可以使用用于制备这些化合物的湿式化学方法，如在例如 DE-10353266 或 W002/083555 中所描述的方法。在这些湿式化学方法中，产生的锂过渡金属磷酸盐的颗粒形态可以有利地进行尤其良好的控制。通常在这些方法中尤其氢氧化锂用作原料时，在一个合成步骤中，与含有磷酸和至少一种过渡金属硫酸盐的酸溶液结合。但是，在按照该湿式化学方法制备锂过渡金属磷酸盐时，特别是锂离子在所谓废碱液中发生的高损失问题，可在典型的工业循环方法中重新利用，特别是在起始物质的处理和回收中，由于高水平的上述离子特别是硫酸盐的存在而变得困难。

[0015] 到目前为止，为了使含锂的废碱液的再生成为可能，已知仅有极其费力的纯化过程。

发明内容

[0016] 因此,本发明的目的是建立一种允许经济和有效地重复利用和处理含锂和硫酸盐离子的废水的方法。

[0017] 这一目的通过提供用于制备硫酸钡和锂过渡金属磷酸盐的循环过程的方法达到,该方法包括以下步骤:

[0018] (i) 制备含有锂和硫酸盐离子的水溶液,和

[0019] (ii) 在高于 50°C 的温度下加入固体氢氧化钡,

[0020] (iii) 其中,在少于 15 分钟的时间内加入氢氧化钡。

[0021] 令人惊异的发现,因为实在没有难溶的锂化合物存在,与目前已知仅允许不完全回收的沉淀技术相比,几乎完全回收有价值的锂成分是可能的。另外,令人惊异的是,满足“钡白”质量严格要求的具有高亮度和均匀细粒的颗粒形态的相纯 (phase-pure) 硫酸钡析出。

[0022] 特别地,如此获得的硫酸钡具有“钡白”所需的粒径分布和低比表面积,而不需要添加结晶辅料如晶种或有机添加剂。按照本发明方法的这一结果是这种形式中预料不到的。因为本领域技术人员知道,溶解度非常低的硫酸钡产物,在沉淀反应过程中通常产生非常高的过饱和与成核率,这随之又导致具有高比表面积的极高表面和强凝聚的沉淀产物。

[0023] 沉淀的硫酸钡可以经济地用作白色颜料。固体沉淀产物例如通过过滤或离心或者其它对于本发明技术人员为合适的方法,从母液分离,并任选进行清洗,其中,浓缩的氢氧化锂溶液作为母液形成,该母液可在随后的锂过渡金属磷酸盐湿式化学合成中重新使用。

[0024] 与现有技术中使用的氢氧化钡溶液相比,添加固体氢氧化钡具有的优点是,通过硫酸钡的沉淀获得的氢氧化锂溶液没有被不必要地稀释,结果是氢氧化锂溶液在重新使用前,通常不必要进行额外的对氢氧化锂溶液的耗能浓缩。

[0025] 按照本发明的方法特别有利的是,在母液中或沉淀产物中不再含有污染锂盐溶液或硫酸钡的碱离子。

[0026] 在本发明的方法中,任选地清洗分离硫酸钡时获得的稀释洗涤液中无干扰杂质离子,且可以类似地重新加入母液中,例如在额外的浓缩步骤之后。

[0027] 因而,按照本发明的方法使得能够几乎完全回收锂或锂离子,这在现有技术已知的其它方法中是不可能的。

[0028] 按照本发明的方法获得的硫酸钡,是特别的相纯且几乎没有干扰的引起黄色的铁离子,并且可以直接按照“钡白”品质使用。

[0029] 按照本发明,固体氢氧化钡在高于 50°C 的温度下,特别优选在高于 75-80°C 的温度下加入。在低于 50°C 时,通常无法获得能够用作“钡白”的硫酸钡颗粒形态和分布。

[0030] 另外,重要的是氢氧化钡的添加在少于 15 分钟、优选在少于 5 分钟、甚至更优选在 1 分钟的时间内完成,从而沉淀很快地发生,这也对希望的颗粒形态产生积极的影响。

[0031] 如果加入持续超过 15 分钟,则观察到双模或多模颗粒分布,这甚至在温度提高时也不消失。

[0032] 在加入氢氧化钡的过程中且至少到沉淀反应结束,搅拌混合物以防止所使用的氢氧化钡或沉淀产物的沉降。

[0033] 通过本发明的方法获得的硫酸钡,具有大于 95, 优选大于 97 且特别优选大于 99 的非常高的亮度,以及低于 15m²/g, 非常特别优选低于 10m²/g 的低比表面积。

[0034] 所获得的硫酸钡优选不含碱且不含氯化物和硫化物,结果是通过本发明的方法获得的硫酸钡的纯度是特别高的。

[0035] 在本发明的非常特别优选的实施方式中,所获得的硫酸钡具有 0.5-1 μm 的范围内的粒径,其中粒度分布特别优选是单模的且 D_{50} 值优选为 0.4-0.8 μm ,非常特别优选为 0.6 μm 。

[0036] 令人惊异地发现,即使用作起始溶液的硫酸锂废水采用来自含铁的锂金属磷酸盐制备过程,具有高亮度的低铁硫酸钡仍可以使用本发明的方法获得。

[0037] 在沉淀和分离硫酸钡后,所获得的包含氢氧化锂的溶液返回到锂-铁磷酸盐的湿式化学制备过程中,例如 DE 10353266 或 WO 02/083555 中所述。自然地,任何其它锂过渡金属磷酸盐也可以以这一方式制备。除了铁以外,优选地以其硫酸盐形式使用的优选的过渡金属是 Mn、Co、Ni 和 V 及其任意组合。特别优选的组合是 Fe 和 Mn 或 Co 的组合。

[0038] 按照本发明的方法,还任选地包括在硫酸钡沉淀之前对含硫酸锂的废水进行预处理。为此,废水的 pH 值通过加入氢氧化锂调节到 8 和 2,优选 7 和 4 之间的值,从而通过磷酸锂的沉淀降低磷酸盐的含量并以氢氧化物沉淀任何杂质金属离子。沉淀物通过例如过滤、离心或本领域技术人员认为合适的其它方法与含硫酸锂的母液分离。碱化的母液还可以通过反向渗透转移到浓缩相中。为此,优选通过加入硫酸再中和 (pH 7-8) 或稍稍酸化 (pH 4-6)。这一非常经济的浓缩溶液的过程有利地用中性或微酸性溶液进行,并因此也有利地以硫酸钡沉淀之前的含硫酸锂的母液进行,而不是以硫酸钡沉淀之后的碱性氢氧化锂溶液进行。

[0039] 分离的沉淀物以适当的方法处理掉或者,在磷酸锂的情况中,作为用于制备例如锂过渡金属磷酸盐的原料重新使用。为此,优选的是通过酸化(优选用磷酸)转化成易溶的磷酸氢锂。

[0040] 如本领域技术人员已知的,硫酸钡沉淀过程中获得的氢氧化锂溶液的硫酸盐离子或钡离子的残留含量,通过用于溶液中包含的硫酸锂的氢氧化钡的化学计量比,或通过沉淀反应的完全性确定。这需要精确监测所使用的反应物的含量和数量。由于氢氧化钡可以以具有可变的水含量和取决于老化程度的具有可变的硫酸盐含量的不同水合物的形式存在,故按照本发明的方法,还提供操作者可以自己完成的简单过程以直接监测沉淀结果。

[0041] 在沉淀反应结束后,从反应器中采取悬浮液样品并过滤到实验室吸滤机微滤膜上。滤液用盐酸中和并分配到两个试管 A 和 B 中。数滴饱和氯化钡溶液加入到试管 A,而数滴饱和硫酸锂溶液加入到试管 B。如果试管 A 显示明显的混浊,则存在高残留硫酸盐含量,且这必须通过向反应器添加另外的氢氧化钡进行校正。如果试管 B 显示明显的混浊,则存在高残留钡含量,这必须通过添加另外的硫酸锂溶液进行校正。该方法可以重复进行直到两个试管都不显示混浊或仅显示轻微的混浊为止,因而得到良好纯度的氢氧化锂溶液。一般说来,低钡含量是优选的,因而试管 A 中的轻微混浊更易于被接受。

[0042] 沉淀反应的完全性也可以利用试验方法检验。为此,从过滤器取出滤饼,再次在去矿质水中搅动并再搅拌至少 10 分钟。这一悬浮液再次在预先纯化的过滤器中过滤,且滤液如上述进行检验。如果试管 B 显示混浊,则悬浮液仍含有未反应的固体氢氧化钡且反应器中的混合物必须进一步搅拌。

[0043] 如此获得的并通过几个简单步骤检验的含氢氧化锂的母液,然后可以按照例如

DE-10353266 或 W002/083555, 将其与含磷酸和至少一种过渡金属硫酸盐的酸溶液混合而用于制备锂过渡金属磷酸盐的过程中。

[0044] 因此, 按照本发明的方法, 提供了一种能够同时制备相纯硫酸钡和锂过渡金属磷酸盐的循环方法, 结果获得了以特别环境友好和特别高经济性的方法运行的封闭废水系统或废水循环。

[0045] 下面参照具体实施例和附图对本发明进行说明, 但这些实施例和附图不应理解为限制本发明。

附图说明

[0046] 附图中显示:

[0047] 图 1a: 在 40°C 沉淀的硫酸钡颗粒的 SEM 照片,

[0048] 图 1b: 滤饼的粒度分布,

[0049] 图 2a: 在 80°C 沉淀的硫酸钡颗粒的 SEM 照片,

[0050] 图 2b: 产物的粒度分布图。

具体实施方式

[0051] 对比实施例 1

[0052] 室温下 BaSO_4 的沉淀

[0053] 来自按照 DE 10353266 的锂-铁磷酸盐湿式化学制备过程的含硫酸锂的废水, 通过加入氢氧化锂将 pH 调整到 10, 在滤纸上过滤, 用硫酸酸化到 pH 5 并于实验烧瓶中蒸发到 148g/l 硫酸锂的浓度。过滤的沉淀产物的 X-射线衍射光谱显示为磷酸锂。105ml 浓缩的硫酸锂溶液, 在具有未激活加热板的磁力搅拌器上的 200ml 烧杯中搅拌。在 10 秒内加入 26.78g 细粉状工业级氢氧化钡一水合物。形成了白色悬浮液, 其粘度开始时快速上升并随后再次缓慢下降。再搅拌悬浮液 20 分钟并在滤纸上过滤。分离滤液且用完全脱盐水洗涤滤饼到低于 $150 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的比导电率。仍潮湿的滤饼的粒度分布, 利用超声检验计 (ultrasound finger) 在 Malvern Mastersizer 仪的乙醇中进行测量。测量的粒度分布是具有 $D_{10} = 0.4 \mu\text{m}$, $D_{50} = 3.0 \mu\text{m}$ 和 $D_{90} = 33 \mu\text{m}$ 的三模分布。滤饼在 60°C 干燥过夜并在变速旋转研磨机 (Fritsch Pulverisette 14) 上磨碎。干燥和磨碎的滤饼的 X-射线衍射光谱未显示相纯的硫酸钡。扫描电镜照片显示堆叠的聚集薄片颗粒。

[0054] 对比实施例 2

[0055] 40°C 下 BaSO_4 的沉淀

[0056] 除了在加入氢氧化钡之前溶液用加热板加热到 40°C 以外, 过程与对比实施例 1 相同。图 1b 中显示的仍潮湿滤饼的粒度分布是 $D_{10} = 0.4 \mu\text{m}$, $D_{50} = 4.7 \mu\text{m}$ 和 $D_{90} = 24 \mu\text{m}$ 的双模分布。干燥和磨碎的滤饼的 X-射线衍射光谱未显示相纯的硫酸钡。图 1a 中的扫描电镜照片显示强聚集的、不规则形状的细颗粒。

[0057] 实施例 1

[0058] 在 80°C 下 BaSO_4 的沉淀

[0059] 除了在加入氢氧化钡之前溶液用加热板加热到 80°C 以外, 过程类似于对比实施例 1。图 2b 中显示的仍潮湿滤饼的粒度分布是 $D_{10} = 0.3 \mu\text{m}$, $D_{50} = 0.6 \mu\text{m}$ 和 $D_{90} = 1.9 \mu\text{m}$ 的

单模分布。干燥和磨碎的滤饼的 X-射线衍射光谱仅显示一种相纯的硫酸钡。图 2a 中的扫描电镜照片显示良好分离的、相对平滑的圆颗粒。该产物按照 BET (DIN 66131) 的比表面积是 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。按照 R457 的亮度是 97.2 且黄色指数为 1.02。

[0060] 在如上所述的控制试验中, 试管 A 显示轻微混浊和试管 B 未显示混浊。通过 ICP 分析确定的氢氧化锂溶液的组成是:

[0061] Li^+ 18.1g/l

[0062] SO_4^{2-} 132mg/l

[0063] PO_4^{3-} 10mg/l

[0064] Fe^{2+} 1mg/l

[0065] Ba^{2+} 0.2mg/l

[0066] 因此它极适合于作为用于锂过渡金属混合磷酸盐的湿式化学合成的起始原料。

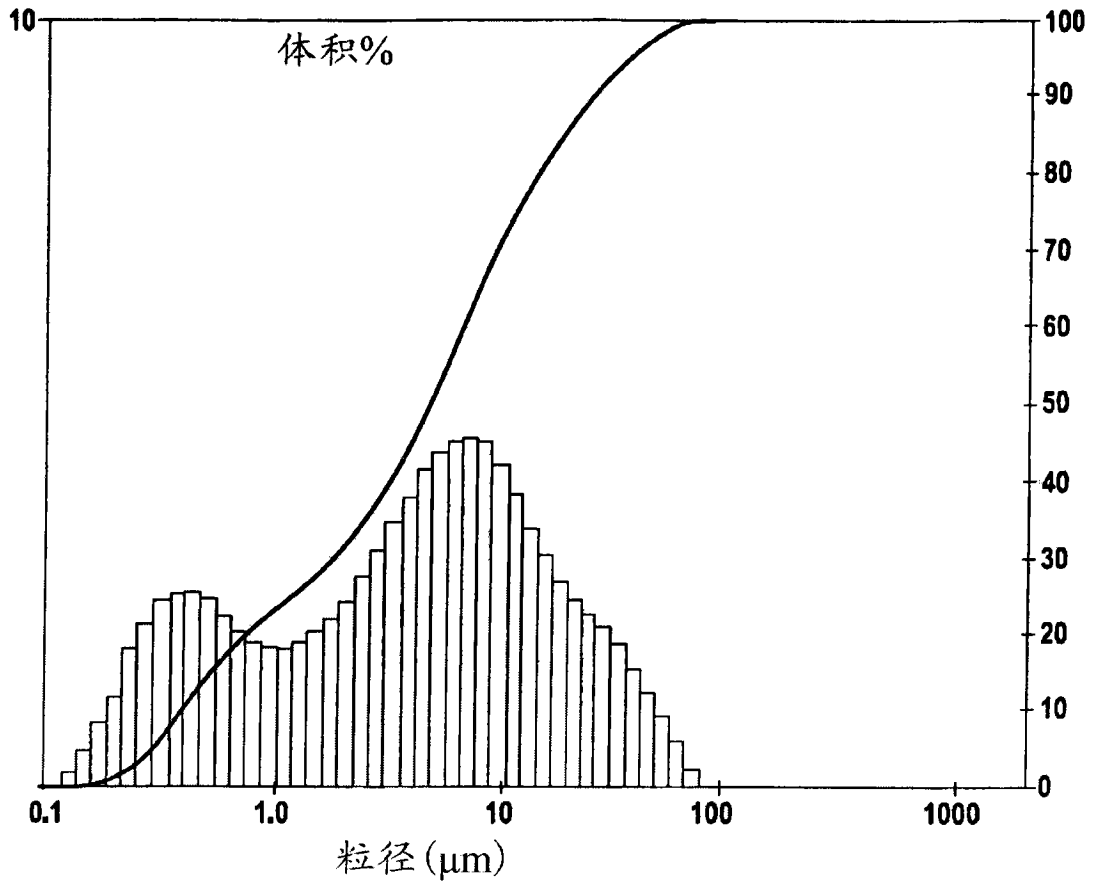


图 1a

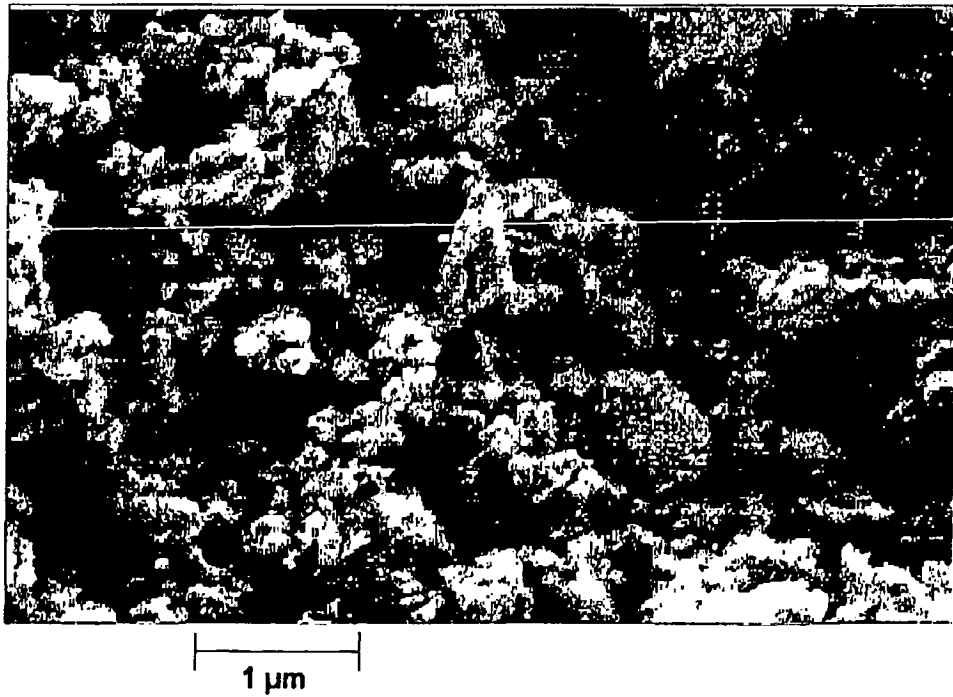


图 1b

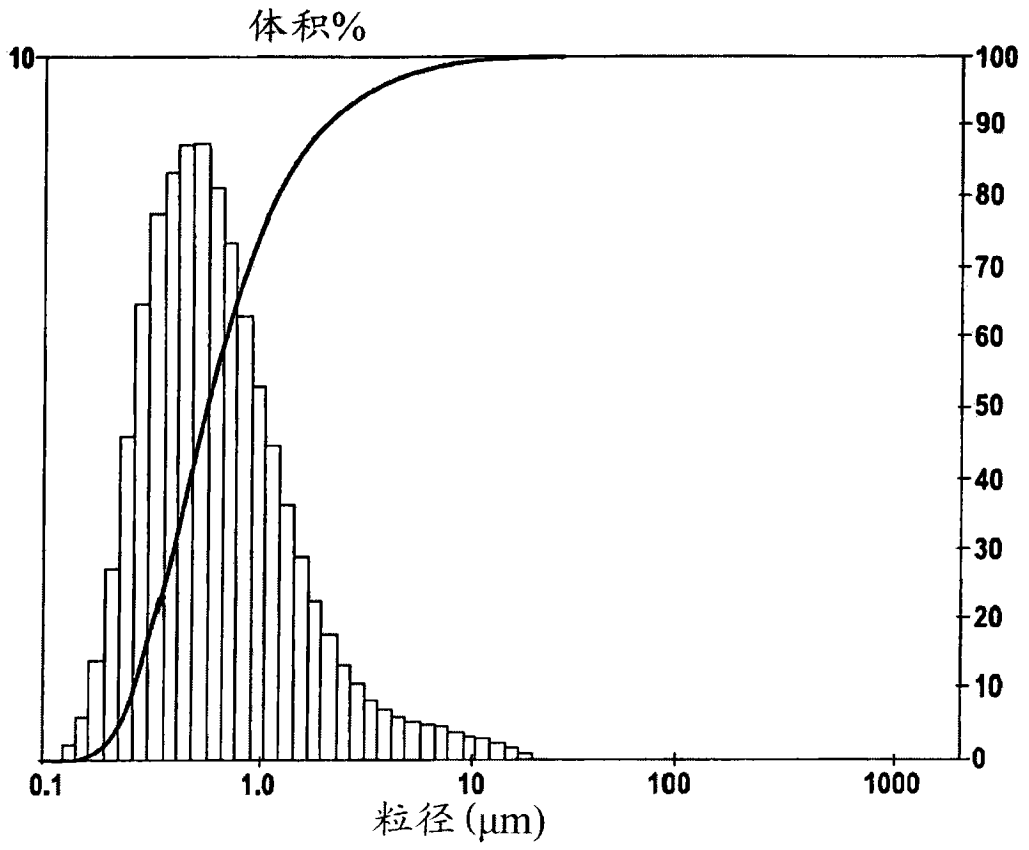


图 2a

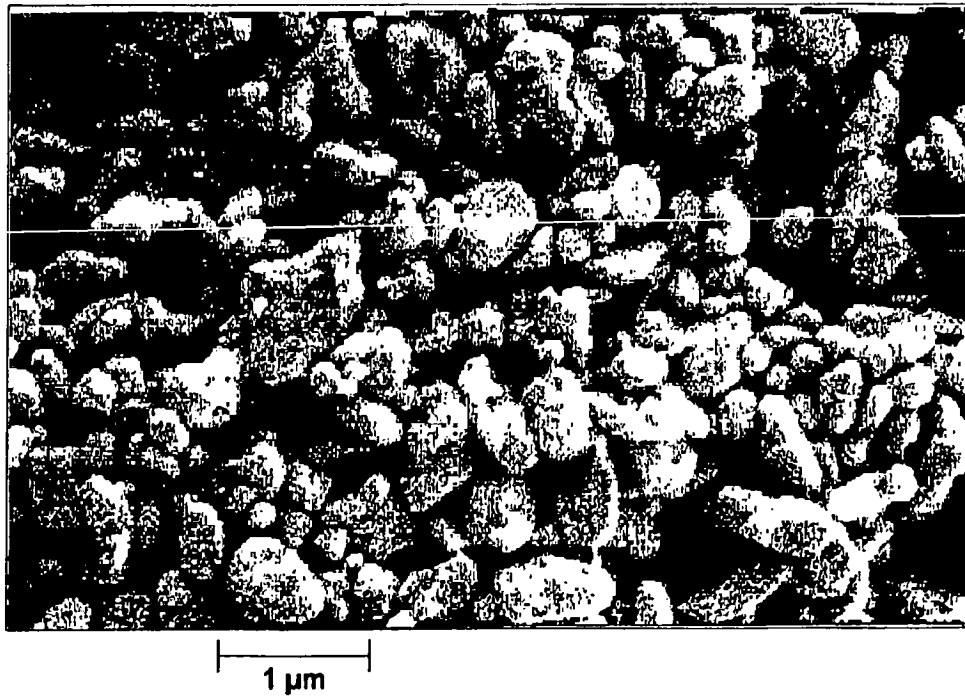


图 2b