

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94119180.X

C22B 3/42

B01J 47/00

B01J 20/18 B01J 20/30

// C22B 26:12

[45]授权公告日 1998 年 11 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1040664C

[22]申请日 94.12.22 [24]颁证日 98.7.24

[21]申请号 94119180.X

[30]优先权

[32]93.12.23[33]US[31]172297

[73]专利权人 普拉塞尔技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 F·W·利维特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

[56]参考文献

VS4376100 1983. 5. 8 COID15/00

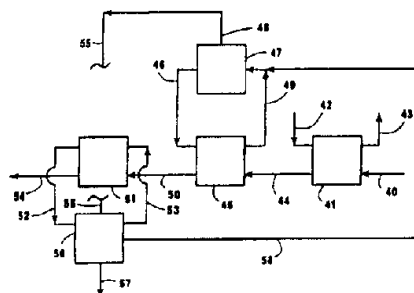
审查员 00 00

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 在离子交换系统中从含 LiLi^+ 稀溶液中捕获和浓缩 LiLi^+ 的方法

[57]摘要

在锂交换吸附剂生产过程中,从离子交换过的溶液中回收锂可由下述方法实现:用离子交换装置从沸石洗涤液和沉淀盐中进行有益的锂二次回收。



权利要求书

1. 一种在离子交换系统中从 Li^+ 离子的稀溶液中捕获和浓缩 Li^+ 离子的方法，该离子交换系统含有能在 Li^+ 离子和 Na^+ 离子之间进行离子交换的一个或几个离子交换材料床，每个床经过循环性的加料-再生循环，该方法包括：

(a) 将 Li^+ 的稀溶液通入满载与 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 浓溶液处于平衡的 Na^+ 离子的所述床的第一端，所述 Li^+ 离子置换部分 Na^+ 离子，因此：

(1) 开始从所述床的第二端排出浓的富 Na^+ 溶液；及

(2) 此后从该床的第二端排出 Na^+ 的稀溶液作为过程废液，当从床中排出的溶液中 Li^+ 浓度明显增加时，中止向床的第一端通入 Li^+ 的稀溶液；

(b) 将 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 的浓溶液通入该床的第二端，所述 Na^+ 离子置换部分 Li^+ 离子，以致：

(1) 开始从该床的第一端排出 Li^+ 的稀溶液；和

(2) 此后从该床的第一端排出 Li^+ 浓度增加了的溶液，这种浓缩了的锂溶液包括所需的锂回收产品，因而在稀溶液中存在的锂得到了有效的捕获和浓缩，以作为向沸石锂交换装置再循环，或通到进一步纯化的再结晶装置中。

2. 权利要求1的方法，其中的离子交换系统包含一个离子交换材料床。

3. 权利要求1的方法，其中的离子交换系统包含两个离子交换材料床。

4. 权利要求3的方法，其中(1)在步骤(a)(1)中从第

一床的第二端排出的浓缩的富 Na^+ 溶液，被再循环到在该系统第二床的第二端，以作为在步骤（b）中使用，（2）在步骤（b）（1）中开始从第一床的第一端排出的稀 Li^+ 溶液被再循环到第二床的第一端，以作为在步骤（a）中使用。

5. 权利要求 2 的方法，其中在步骤（b）（1）中排出的稀 Li^+ 溶液和在步骤（a）（1）中排出的浓的富 Na^+ 溶液，被通至贮存作为再利用。

6. 权利要求 2 的方法，其中在步骤（b）（1）中排出的稀 Li^+ 溶液被作为所需的锂回收产品的一部分回收。

7. 权利要求 2 的方法，其中在步骤（a）（1）中排出的浓的富 Na^+ 溶液与步骤（a）（2）的废液流一起被作为废液处理。

8. 权利要求 1 的方法，其中包含所需锂回收产品的浓锂溶液被通入生产锂交换吸附剂的锂交换装置中。

9. 权利要求 1 的方法，其中包含所需锂回收产品的浓锂溶液被通入蒸浓和分步结晶装置，以作为在锂交换吸附剂产品操作之前的进一步纯化。

说明书

在离子交换系统中从含 Li^+ 稀溶液中捕获和浓缩 Li^+ 的方法

本发明涉及用于变压吸附方法的改进的吸附剂。更具有地说，本发明涉及用于这些改进的锂交换形式的吸附剂生产中的锂回收。

在化工、冶炼、金属生产和其他工业应用中，纯化的气流用于各种加工目的。例如，高纯氧用于化学加工、钢厂、纸厂、制铅和制气操作。氧氮从空气，典型地用低温精馏制出。虽然这种低温加工可以非常有效，特别是当在大工厂进行时，但它需要复杂而成本高的设备。

当一般在较小规模操作，用低温空气分离生产氧可能不经济时，变压吸附（PSA）法也已用于分离和纯化气体。许多普通可用的吸附剂，特别是已知为分子筛的这类材料，可比氧更容易选择性地吸附氮，这种吸附能力差是各种PSA法的基础，它们已用于空气分离生产氧氮产品气。

赵氏美国专利4859217公开了X沸石的锂阳离子形式，特别是其中骨架Si/Al摩尔比为约2.0至约3.0，优选2.0至2.5，其中至少约88%，优选至少90%，更优选至少95%的 AlO_2^- 四面体单元与锂阳离子相连的形式。在赵氏等人的美国专利5174979中，公开了X型和A型的锂/碱土金属沸石，其中锂与碱土金属之比分别为95:5至50:50和10:90至70:30。这样混合的阳离子材料也很合适于PSA空分操作，并具有高的热稳定特性。

Li^+ 沸石通常由离子交换法从相应的 Na^+ 沸石制备。浓的 Li^+

Cl^- 水溶液通过含 Na^+ 沸石的柱子。 Na^+ 离子被 Li^+ 离子取代产生所需的 Li^+ 沸石。由于沸石对 Na^+ 离子的亲合力通常比对 Li^+ 离子的更大，所以需要大量的浓 $\text{Li}^+ \text{Cl}^-$ 溶液，同时从这种离子交换操作产生的废液含高浓的 Na^+ 离子和 Li^+ 离子。所含的锂价值太高不能浪费，可用蒸发浓缩和分步结晶来除去大部分 NaCl 沉淀，留下 $\text{Li}^+ \text{Cl}^-$ 浓缩溶液，可在离子交换过程中再利用。因此，大量锂保留在离子交换系统中。

转化后锂交换的吸附剂经洗涤、干燥、再在PSA操作中使用。洗涤废水中含 Li^+ 离子，它们在废水排放中损失。此外，其它 Li^+ 损失在不合规格的交换沸石中。这部分 Li^+ 可用 Na^+ 的置换释放到溶液中。更多的 Li^+ 则损失在粘附在沉淀的 NaCl 结晶的 Li^+ 富集溶液中。后一部分锂可用软水洗涤结晶而回收在溶液中。

为生产锂交换沸石进行所需的离子交换操作中得到的浓 Li^+ 溶液，可在所述再结晶装置中经济地处理回收锂。然而，以这种方式处理稀含 Li^+ 溶液时消耗能量太多。因此，常把这种稀含 Li^+ 溶液作为废液抛弃。与丰富和价廉的 NaCl 不同， LiCl 既稀有又昂贵。因此锂损失在废液中使生产锂交换沸石的总成本明显增加。于是本领域中回收锂而不让其损失在废液中的要求，在经济上很强烈，以使生产锂交换沸石的总处理成本下降。

本发明的一个目的是提供一种从生产锂交换吸附剂得到的含 Li^+ 稀溶液中回收锂的方法。

本发明此后还要详细描述这些目的和其它目的，其新特点在所附权利要求中具体指出。

本发明要点是从 Li^+ 的稀溶液中捕获 Li^+ 并浓缩之，以生产 Li^+

的浓溶液，此溶液可用于沸石离子交换过程中，或由蒸浓或分步结晶法进一步纯化和浓缩，以提供可在生产锂交换沸石的离子交换过程中再利用的浓LiCl溶液。

以下参考附图对本发明进行详细描述。

图 1 是从Li⁺ 稀溶液中浓缩Li⁺ 离子方法的单床实施方案示意图。

图 2 是从Li⁺ 稀溶液中浓缩Li⁺ 离子方法的双床实施方案示意图。

图 3 是根据本发明的实践对锂之回收的整个方法实施方案的流程图。

图 4 是根据本发明的实践对锂之回收和二次回收的整个方法实施方案的流程图。

图 5 是对锂之回收方法实施方案的流程图。

本发明的目的是由一种锂回收方法实现的，这种方法中锂浓缩过程用于在生产锂交换吸附剂期间帮助回收锂不使其损失。该方法使一种或多种固定床离子交换产生的洗涤废水或其它稀溶液中的氯化锂浓缩。该浓缩过程由氯化钠的浓溶液发动。本发明的实践能使改进的吸附剂生产全过程中Li⁺ 离子的损失大为减少，因而降低这种生产操作的整个成本。

本发明的Li⁺ 回收法使用易得材料和试剂，而对过程成本及复杂性增加不多。在稀溶液处理中，本发明Li⁺ 回收法中消耗的能量，比用再结晶技术处理稀溶液得到较浓溶液的其它方法所需能量少。

在本发明的整个方法中，使用蒸浓和分步结晶，经沉淀除去大部分NaCl，留下浓LiCl溶液，LiCl溶液可在生产改进的锂交换吸附剂的离子交换过程中再利用。

而且，本发明包括一种分立的二次离子交换过程，从Li⁺ 的稀溶

液中捕获和浓缩 Li^+ ，以生产可在改进吸附剂的生产的沸石转换方法中再使用的溶液，或在再结晶设备中进一步纯化和浓缩的溶液。本发明的离子交换过程能从稀溶液中捕获或浓缩有价值的离子，如 Li^+ 。使用价廉的 Na^+ 浓溶液再生，可回收有价值的 Li^+ 浓溶液。

回收 Li^+ 是在分立的离子交换过程中进行的，此离子交换过程是在填充沸石或填充强酸型阳离子交换树脂的一根或几根柱子或床中进行的。此沸石或树脂是 Li^+ 型或 Na^+ 型。当含一种离子的水溶液通过这样一种床时，产生两种波浪或前沿。首先是一种浓度前沿，以较快速度通过床向前推进。这一波浪推迟在床中出现是由于床中可移动溶液相中离子的贮存。由于与沸石或树脂的交换过程，离子存在另外一种贮存，即在固体离子交换材料上形成抗衡离子。因此形成第二前沿，这相应于 Li^+ 和 Na^+ 离子之间的交换梯度。这种前沿在床中运动比浓度前沿运动慢。在本发明实践中，浓度前沿扫过每个床后，交换前沿则部分保留在床中。

为了交换目的，使 Li^+ 稀溶液向下流入与 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 浓溶液平衡的负载有大量 Na^+ 离子的床中。 Li^+ 置换一部分 Na^+ ，尽管在固定相中沸石或树脂更易接受 Na^+ 。因此该床排出浓缩的富 Na^+ 溶液，它或被送至另一床的底部或被当作废液抛弃。在浓度波浪通过此床后， Li^+ 稀溶液继续被引入第一床的顶部，而 Na^+ 的稀溶液继续在该床底部出现，并被当作废液抛弃。当由于交换前沿的最边缘接近或到达该床底部，过量 Li^+ 在排放液流中积累时，加料步骤就结束。再生步骤是将浓的 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 溶液向上流过此床，大部分现在处于与稀 $\text{Li}^+ \text{Cl}^-$ 的平衡中。这种稀溶液因而在第一床的顶部出现，并可被引至另一床的顶部或入口处。在浓度波浪出现后，浓缩的 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 继续在第一床向上

流动，而浓缩的 $\text{Li}^+ \text{Cl}^-$ 被作为回收产品排放出来。当交换波浪出现时，这股液流中 Li^+ 贫化， Na^+ 富集。再生步骤于是结束，并重复该循环。该过程可在单床或多床中进行。在多床的情况下，其它床经历相同的步骤顺序，但处于不同阶段。

本发明实践中使用的一个或几个柱形床填充以离子交换沸石或强阳离子交换树脂。沸石材料可从沸石转换装置得到的不合规格沸石方便地获得。对于本发明单床的实施方案，该方法的各步骤可连续或间歇地进行。若需要连续物流流动，则需要贮桶。对于两个或多个床，过程物流可以稳态操作，或近似稳态操作。应用多床的附加优点是，当床在过程的加料部分和再生部分之间移动时，物流可从一个床转向另一个床，以改进分离过程的效率。

本方法包括两个步骤：（1）加料和（2）再生；当使用一个以上床时，每个步骤又可方便地分为两个小步骤（a）和（b）。参考附图1的单床实施方案，在加料步骤1中， $\text{Li}^+ \text{Cl}^-$ 稀水溶液经含阀2的管线1和3通入含离子交换沸石或树脂的床4。该材料开始与浓 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 溶液处于接近平衡的状态。从床4排放的物流经管线5、阀6和排放管线7排出。在加料步骤开头，经床4的浓度梯度建立和发展。在此波浪出现前，排放物流是 Na^+ 的浓溶液。排放物流的浓度然后下降，排出的物流变为 Na^+ 的稀溶液。这条件在该步骤大部分时间中持续，同时 Li^+ 离子从床置换 Na^+ 离子。应当指出，这一交换甚至当 Na^+ 是沸石或树脂上强烈保留的离子（这也是一般情况）时也是这样。虽然置换仍然发生，但是当弱保留离子置换强保留离子时，离子交换波浪的扩散增加。最后，在排放液流中 Li^+ 浓度升高，并且当此浓度升得太高时，加料步骤（1）结束。然后关闭阀2和6，为了调

整再生步骤（2），分别打开清扫管线8至管线5及产品回收管线11上的阀9和10。

在所述步骤（2）中， $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 的浓溶液流经管线8、阀9和管线5，到达床4的底部。在床4中又建立起了浓度梯度，并迅速向上移动。在步骤（2）初期， Li^+ 的稀溶液经管线3、阀10和回收管线11流出。当浓度波浪到达此床的端部， Li^+ 浓度明显增加，从回收管线11流出的液流变成 Li^+ 的浓溶液，这就是所需要的 Li^+ 回收产品。此浓溶液可返回生产改进的锂交换吸附剂的主离子交换设备，或通入再结晶设备以做进一步纯化。

应当指出，在浓度波浪出现之前每个步骤初期，流出液流不是所需的产品，也不是废物成分。在过程的这些阶段产生的流出液流可被转用或贮存，否则就可容许这种产品液流的稀释和 NaCl 在废液流中损失。一种更理想的途径是使用一种多床系统，例如附图2所示的双床系统。在此方案中过程的加料和再生步骤又可被再分。若床4A处于加料步骤（1）的开始，而床4B处于再生步骤（2）的开始，在加料步骤1a期间在浓度波浪从床4A经管线5A和阀6A出现之前，阀12A打开，容许床4A流出的液流进入床4B的底部。在床4A流出液中的 Na^+ 浓溶液因此被再循环到床4B，而不是经管线7B被当作废液抛弃。在床4A的再生步骤（2）开始时，阀13a打开， Li^+ 的稀溶液被送到床4B的顶部，而不是与浓 $\text{Li}^+ \text{Cl}^-$ 产品掺混，从系统经阀10A和回收管线11A排出。床4B然后经历与床4A相同的步骤，只是有 180° 的周相差，假设加料和再生步骤是等周期的。有某些情况下，可优选不等时间的加料和再生步骤，这时可应用附加床或使用外贮桶。在其它方面，图2的实施方案按图1单床的实

施方案所述方式操作。

本发明的方法可以看作为一种“变浓度”过程，因为它运用了一种NaCl的浓溶液，以增加LiCl的稀溶液的浓度。应当指出，在离子交换过程中与压力的关系不大，因为在沸石或树脂中“抗衡离子”的数字密度实际上不变。

重要的是要懂得，两阶段的加料和再生步骤基本上涉及如图1中的床A和其它数字标注的床中所含溶液开始时被除去或用于冲洗，然后在树脂或沸石上离子交换。对于第二步骤或第二周相中，存在一个质量转移区，该方法步骤的中止取决于床中存在质量转移区的范围。一般来说，优选在树脂或沸石床中保留这种质量转移区，但取决于对于离子交换系统而言在任何具体应用中锂的经济价值，可以接受的是在加料步骤或再生步骤期间允许该质量转移区从床中作某种程度的退出。

在本发明单床实施方案的一个说明性实例中，一根横截面积为 1 m^2 ，长1 m的圆形柱子中填充了钠型强阳离子交换树脂细颗粒。以体积计的外空隙比为0.4，内空隙比为0.37。 Na^+/Li^+ 的交换树脂分离因子为1.6，这是一种典型的商品离子交换树脂。物料溶液是 Li^+ 为0.17M， Na^+ 是0.006M，物料流速为0.542 l/s。清洗或再生溶液是 Na^+ 为2.21M， Li^+ 为0.006M，流速为0.108 l/s。

使用此实施方案，研究了在床各个部位的 Li^+ 和 Na^+ 的负荷和总的离子贮存。该负荷是离子作为抗衡离子在离子交换树脂上的贮存。由于这种位点的数目是固定的，每个位点或是由Na离子或是由Li离子占据。这种贮存包括在水溶液中的离子，并取决于该溶液中的离子浓度。按此分析，在加料步骤结束时，负荷“离子交换前沿”严重扩散，

因为钠的树脂—离子选择性比锂的高。然而，这时床的近似一半是充满锂的，这一负荷说明几乎所有锂离子的总贮存。

用浓 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 溶液开始再生步骤时，在床底部建立浓度波浪，在此范围内的总贮存增加。当该波浪向上通过床时， Na^+ 离子置换树脂上负荷的 Li^+ 离子，迫使 Li^+ 离子进入溶液。当浓度波浪接近流出该床顶部的稍后时间，溶液中的 Li^+ 贮存进一步增加，而床颗粒上的锂负荷减少。当再生步骤继续时，床几乎完全负荷了 Na^+ 离子。

在进一步研究中，为此说明性实施方案测定了流出液流的浓度。在该加料步骤开头出现了 Na^+ 的浓溶液。它可以作为废液抛弃，但优选将其贮存以作后来在再生中之用，或送往另一个开始再生步骤的床。流出液流的离子总强度便下降至加料物流的离子强度水平，但它接近于全部 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ ，而 Li^+ 的浓度保持极低。 Li^+ 的浓度在加料步骤末了时增加，这是由于扩散的离子交换波浪接近了床的末端。当 Li^+ 的浓度变得高达它能代表全部经济损失时，该步骤终止。

在再生步骤开始时，床顶部的流出液是 Li^+ 的稀溶液，相似于物料中的成分。此流出液可以作为回收产品，但优选将其贮存以作后来部分物料之用，或送至另一个开始加料步骤的床。当浓度波浪出现时， Li^+ 浓度增加至约为加料物流浓度的10倍的峰值。 Na^+ 的浓度保持适中直至锂达到其最大浓度。此后， Na^+ 浓度增加，而 Li^+ 浓度下降。当 Li^+ 浓度变得太低时该步骤中止。然后再重复这个循环。

进行锂的主回收的整个Li的交换过程由附图3的过程流程图说明。待交换的沸石材料，例如 Na/KX 分子筛沸石，在管线20中通入离子交换床21，在其中它与经管线22通入此床的 Na 溶液进行交换，并经管线23卸出。得到的 NaX 沸石经管线24通入离子交换床25，

在其中它与从锂主回收装置 2 7 经管线 2 6 通过来的 Li^+ 的浓溶液接触，从装置 27 中沉淀的钠盐经管线 2 8 被除去。从离子交换床 2 5 移走的经过交换的锂溶液，经管线 2 9 通入所述锂的主回收装置 2 7，在 2 7 中大部分 NaCl 由蒸浓和分步结晶被作为沉淀除去。留下的浓 LiCl 溶液经管线 2 6 被再循环到离子交换装置 2 5。

在所述离子交换装置 2 5 中得到的浓 LiX 溶液经管道 3 0 通入洗涤装置 3 1，在 3 1 中由合适的洗涤液，如用水，经管线 3 2 通入洗涤装置 3 1 进行洗涤，洗涤后的洗涤液经管线 3 3 排出。锂交换过的产品从洗涤装置 3 1 经管线 3 4 被回收。

图 4 说明本发明带锂的主回收及第二回收装置的整个方法。在该实施方案，待交换的 Na/K 沸石经管线 4 0 通入离子交换床 4 1，在其中它与经管线 4 2 通入此床的 Na 溶液接触，溶液从此经管线 4 3 被除去。得到的 NaX 沸石经管线 4 4 通入离子交换床 4 5，在其中它与经管线 4 6 从锂的主回收装置 4 7 通入的浓溶液接触，从装置 4 7，沉淀的 Na 盐经管线 4 8 除去。从床 4 5 来的经过交换的锂溶液经管道 4 9 通入锂的主回收装置 4 7，在其中大部分 NaCl 由蒸浓和分步结晶作为沉淀除去。留下的浓 LiCl 溶液经管线 4 6 被再循环到离子交换装置 4 5 中。

在离子交换装置 4 5 中得到的锂交换产品经管线 5 0 通入洗涤装置，在其中它被经管线 5 3 通入洗涤装置 5 1 的洗涤液洗涤，经洗涤后洗涤液从管线 5 2 被移走。锂交换的产品从洗涤装置经管线 5 4 回收。

含有残余锂的沉淀的 Na 盐经管线 4 8 从锂的主回收装置 4 7 移出后，经管线 5 5 与用过的洗涤液经管线 5 2 一起，方便地通入第二锂

回收装置 5 6。在第二锂回收装置 5 6 中，加料步骤（1）和再生步骤（2）在单床或多床系统中按上述方法进行。废残液经管线 5 7 从装置 5 6 排走。从锂的稀溶液来的经第二锂回收装置 5 6 得到的锂的浓溶液，经管线 5 8 再循环到锂的主回收装置 4 7 中。另一种方法是，根据管线 5 8 中溶液的浓度，它也可与从锂的主回收装置 4 7 流出、经管线 4 6 的锂的浓溶液一起，直接通入离子交换装置 4 5。

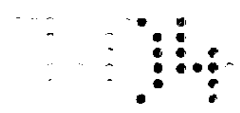
应当理解，在不偏离所附权利要求书所列本发明的范围的条件下，可对本发明的细节做出许多变化和修改。因此，本发明不仅对于 LiX，而且对于含锂和钙、钡、钴、铜、钾、铷、铬、铁、镁、锰、镍、锌及其混合物的混合型阳离子材料均适用。方便的原料 NaX，典型地具有 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比小于 3.0，更典型地为从约 2.0 至约 2.5，尽管其它这种 NaX 材料也可被应用。在制备用于 PSA 空气和其它气体的分离操作的 LiX 吸附剂的过程中，一般需要应用高于约 85% 的锂交换水平，典型地高于 88%，许多应用优选 95% 或更高的锂交换水平。对于应用混合阳离子材料，如 LiCaX，锂交换水平典型地为约 50—约 90%，优选约 70%—约 85%。

在本发明实践中用的各种 X 沸石材料，例如 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比为约 2 或约 2.5 的 NaX 或其它这种材料的制备是已知的，不属于本发明的一部分，本发明只涉及在锂的交换过程中增加否则要损失的锂的回收。也应理解，锂交换步骤本身也不形成本发明的基本部分。赵氏的美国专利 4859217 公开了合成 X 沸石原料的具体技术，和达到所需锂交换材料可用的具体步骤。本领域的熟练技术人员也了解，本发明的锂回收方法除了更普通应用的 X 沸石材料外，应用于对于 A 沸石或 Y 沸石材料的锂交换过程也是有帮助的。

上面已经指出，本发明的 Li^+ 回收是在填充以沸石或强酸型阳离子交换树脂的一个或几个柱子或床中进行的。适于此目的典型沸石包括熟知的商品沸石材料，如13X、5X和4A沸石，不过任何其它能从稀溶液中捕获和浓缩有价值离子，如锂离子的吸附剂材料也可使用。也能按此方式起作用的强酸型阳离子交换树脂包括但不限于聚合的磺化树脂，例如Dow化学公司的DOWEX™ 50。

应当指出，在上文描述的加料步骤(1)中， Li^+ 浓度最后在排出液中升高，当浓度变得太高时该步骤中止。此排出液的浓度一般是锂的含量和交换树脂或沸石的费用函数的函数。然而，典型的溶液中的锂浓度在2%—50%之间，优选为2%—20%锂阳离子。典型地，废液流含锂量为物料液流中存在总锂量的20%的量级。相似地，前面已经指出，在再生步骤(2)之初， Li^+ 的稀溶液经管线3、阀10和管线11流出。当浓度波浪到达床末端， Li^+ 浓度明显升高，从管线11流出的是回收产品。此浓溶液的锂浓度为约50—约90%。虽然浓溶液返回主沸石离子交换装置的锂浓度取决于与任何给定条件有关的各种因素，但是当锂浓度高于约90%，特别是当至少99%时，该浓溶液通常返回到主沸石离子交换装置，当锂含量小于此量时，浓溶液通常返回到再结晶装置。

关于上面的蒸浓和分步结晶方法，是通过沉淀来除去已交换过的系统中的大部分 NaCl ，留下可在离子交换过程中再使用的 LiCl 浓溶液。因此大量的锂留在整个离子交换系统中。这种蒸浓和分步结晶的过程和系统在附图5中说明。如图所示，稀的氯化锂溶液经管线61通入热交换器62（即图4的管线49），在那里被加热蒸汽加热到约 148.9°C （约 300°F ）（经管线63进入热交换器62，并经管线64离开62）。



加热的溶液经管线 6 5 通入分离器 6 6，水蒸汽经管线 6 7 从分离器中除去，从而浓缩了该溶液。浓缩了的溶液从分离器 6 6 中经管线 6 8 通入冷却和沉淀装置 6 9，在那里典型地冷却到约 4.4°C(约 40° F)。在此温度下，NaCl 杂质从溶液中结晶出来。溶液在该冷却和沉淀装置 6 9 中有足够的停留时间，以使杂质晶体长成容易从溶液中分离的大小。给冷却和沉淀装置 6 9 提供致冷是由一合适大小的致冷装置 7 0。从该致冷装置 7 0 来的冷却剂经管线 7 1 进入冷却和致冷装置 6 9，并经管线 7 2 返回致冷装置 6 9。含杂质的冷溶液从冷却和致冷装置 6 9 经管线 7 3 通入杂质分离装置 7 4，在这里杂质结晶被分离，并经管线 7 5 移走。经纯化的浓溶液然后经管线 7 6，即图 4 的管线 4 6 返回离子交换装置。

本发明为空气分离和其它重要的商用气体分离操作的PSA处理提供一种重要的进展。为这种PSA操作采用改进的锂交换吸附剂可明显改进整个操作的效率，以满足在生产高纯氧和其它工业气体生产方面用的方便的PSA过程中日益提高的要求。本发明除从已交换的溶液中回收所需的锂外，通过从沸石洗涤液中二次回收锂和沉淀盐类，可降低生产这种改进的锂交换吸附剂的成本。

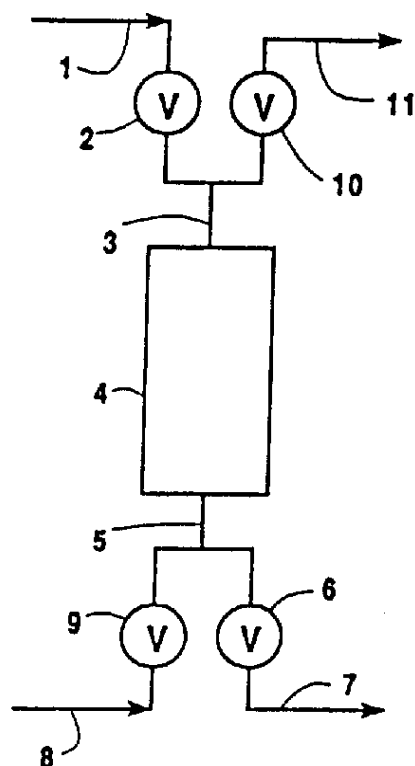


图 1

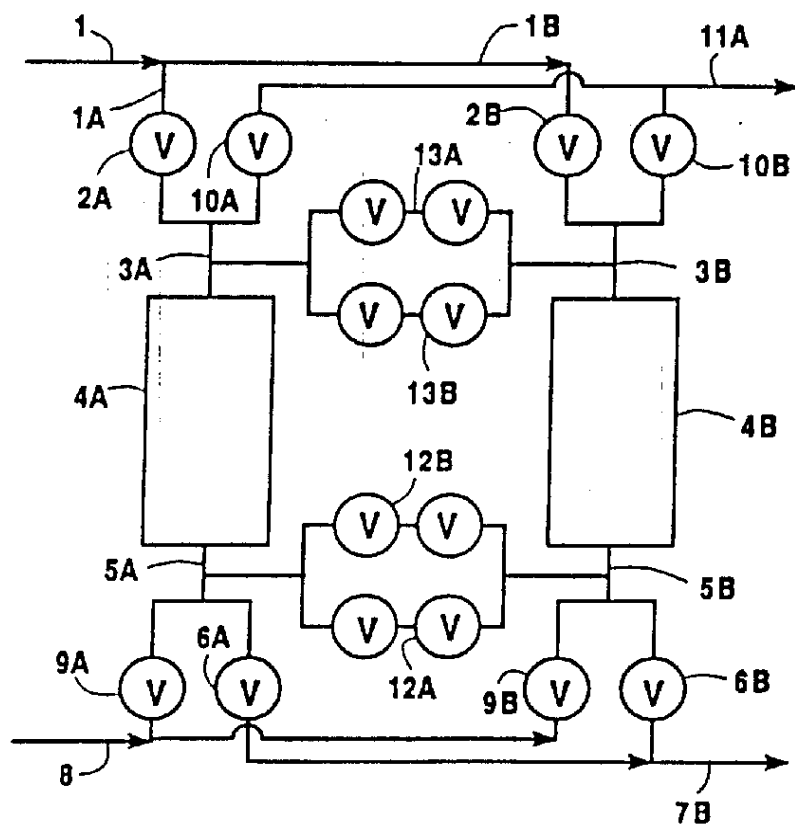


图 2

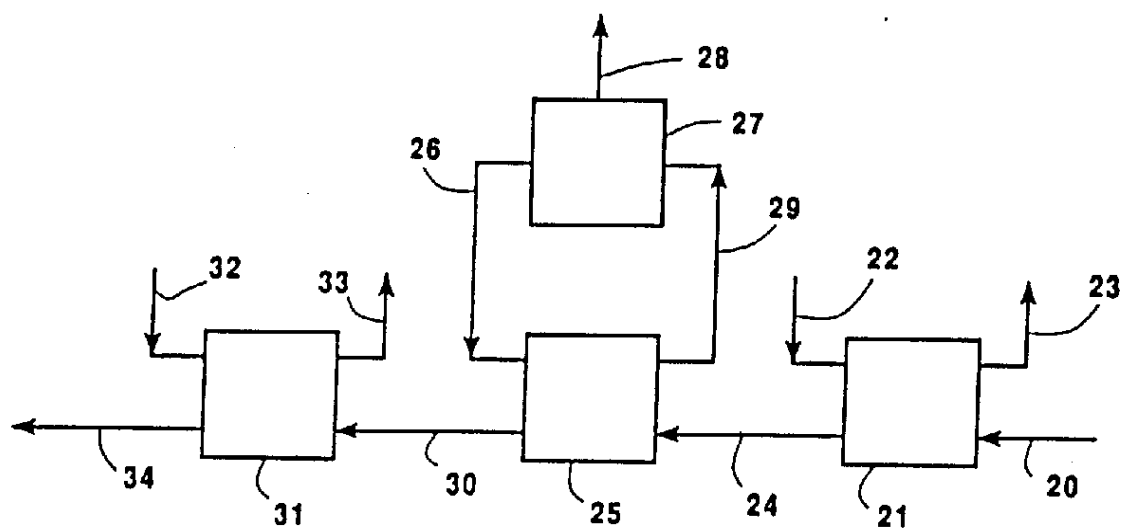


图 3

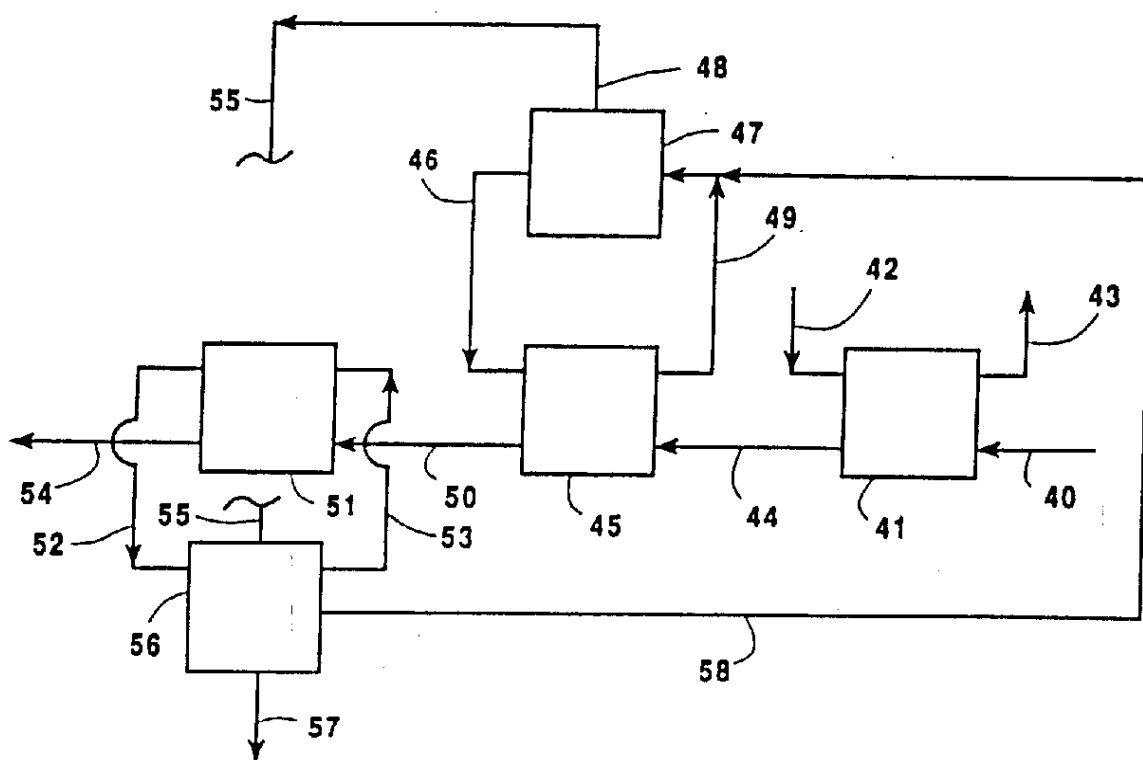


图 4

图 5

