(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115243790 A
(43)申请公布日 2022.10.25

(21)申请号 202180021756.2
(22)申请日 2021.01.14
(30)优先权数据
62/962595 2020.01.17 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.16
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2021/013430 2021.01.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/146417 EN 2021.07.22
(71)申请人 BL 科技公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 D·比什金
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 靳潇桐 杨思捷
(51)Int.Cl.
B01J 39/05(2017.01)
B01J 47/02(2017.01)
B01J 47/10(2017.01)
B01J 49/12(2017.01)
B01J 49/53(2017.01)
B01D 15/18(2006.01)
C01D 15/02(2006.01)
C01D 15/08(2006.01)
C22B 26/12(2006.01)

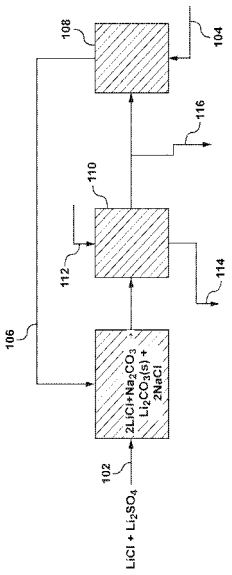
权利要求书2页 说明书10页 附图10页

(54)发明名称

用于锂水溶液的转化的离子交换系统和方法

(57)摘要

系统和方法使用离子交换从含锂的进料溶液如盐湖盐水提取锂。锂离子被装载到离子交换树脂中，并且然后在对树脂进行再负载时被洗脱。氢氧化钠或碳酸氢钠可用于对树脂进行再负载，但不直接与含锂进料溶液混合。产生含有氢氧化锂或碳酸氢锂的洗出液物流。氢氧化锂可以作为氢氧化锂或以水合物形式沉淀。碳酸氢锂可转化为碳酸锂。系统和方法任选地包括处理洗出液物流以回收一种或多种化合物用于在再生树脂床中再利用。



CN 115243790 A

1.一种处理锂溶液的方法,包括,

使包含锂离子的进料物流通过装载有除锂以外的单价阳离子的阳离子交换树脂;

用离子交换树脂的单价阳离子交换进料物流的锂离子,以将离子交换树脂从抗衡离子形式转化为锂离子形式;

排出包含单价阳离子的提余液物流;

使包含氢氧化物或碳酸氢盐的单价阳离子的洗脱液物流通过具有锂离子形式的离子交换树脂;

用离子交换树脂的锂离子交换洗脱液物流的单价阳离子;

洗脱包含锂离子的洗出液物流。

2.权利要求1所述的方法,其中所述离子交换树脂是强酸阳离子交换树脂。

3.权利要求1或2所述的方法,其中所述离子交换树脂被布置为柱,或两个或更多个串联布置的柱。

4.权利要求3所述的方法,其中所述离子交换树脂用于一系列回路布置的柱中,其中将洗脱液、进料和冲洗液注入,并且洗出液和提余液在模拟移动床(SMB)中被排出。

5.权利要求3所述的方法,其中所述进料和洗脱液交替地从相对端通过柱,其中提余液和洗脱液也从相对端除去,任选地在引入进料或洗脱液之前,采用冲洗缓冲液来回通过柱,以通常称为往复床离子交换的方式。

6.权利要求1至4中任一项所述的方法,进一步包括在加入所述进料或所述洗脱液之后将低电导率冲洗液加入到树脂。

7.权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述抗衡离子是钠离子(Na+)、氢离子(H+)或钾离子(K+)。

8.权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述洗脱液物流包含氢氧化钠(NaOH)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、碳酸钠或$NaHCO_3$和碳酸钠(Na_2CO_3)的混合物。

9.权利要求1至7中任一项所述的方法,其中所述提余液物流进一步包含进料的非离子组分。

10.权利要求1至8中任一项所述的方法,进一步包括蒸发结晶洗出液物流以形成富锂滤饼和与洗出液相比Na/K高的浓缩母液的步骤。

11.权利要求9所述的方法,包括在稀释后使用浓缩的母液作为第一洗脱液的步骤。

12.权利要求9所述的方法,包括由蒸发洗出液物流产生CO_2,和以下中的至少一项:i)再利用CO_2将母液从碳酸盐形式转化为碳酸氢盐形式以用作第一洗脱液,和ii)再利用CO_2将新鲜的Na2CO3转化为NaHCO3以用作第二洗脱液。

13.一种用于锂复分解的系统,所述系统包括,

离子交换树脂,其具有,

具有进料输入和提余液输出的装载配置;

具有洗脱液输入和洗出液输出的洗脱配置;

在装载配置中除锂以外的单价形式;和,

在洗脱配置中的锂离子形式;

通过进料输入加入到所述树脂中的包含锂离子和阴离子的进料物流;

提余液物流,其包含来自所述离子交换树脂的除Li以外的单价阳离子和来自进料物流

的阴离子,其通过提余液输出从所述树脂排出;

通过洗脱液输入加入到所述树脂中的包含单价阳离子(除Li外)和阴离子的洗脱液物流;和,

包含所述树脂的锂离子和洗脱液物流的阴离子的洗出液物流,其通过洗出液输出从所述树脂洗脱。

14.权利要求12所述的系统,其中当在所述装载配置中将进料物流加入到所述离子交换树脂时,排出提余液物流并且将离子交换树脂转化成洗脱配置。

15.权利要求12或13所述的系统,其中当将洗脱液物流以洗脱配置加入到离子交换树脂中时,洗出液物流被洗脱并且离子交换树脂被转化成装载配置。

16.权利要求12至14中任一项所述的系统,其中所述离子交换树脂被布置在柱中。

17.权利要求15所述的系统,其中两个或更多个柱串联布置。

18.权利要求15或16所述的系统,其中串联布置的柱在模拟移动床工艺(SMB)中以连续回路布置。

19.权利要求12至17中任一项所述的系统,其中所述离子交换树脂是强酸阳离子交换树脂。

20.权利要求12至18中任一项所述的系统,其中所述装载配置中的所述离子交换树脂为Na^+或K^+形式。

21.权利要求12至19中任一项所述的系统,其中所述洗脱液物流包含氢氧化钠(NaOH)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)或$NaHCO_3$和碳酸钠(Na_2CO_3)的混合物。

22.权利要求12至20中任一项所述的系统,还包括结晶阶段。

23.权利要求21所述的系统,其中所述结晶阶段包括使用直接蒸汽或通过间接加热沸腾的沉淀阶段。

用于锂水溶液的转化的离子交换系统和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请要求在2020年1月17日提交的美国专利申请序列号62/962,595的权益,其通过引用并入。

[0002] 领域

本说明书涉及用于处理锂水溶液例如含锂的地下水或盐水的系统和方法,并且涉及离子交换。

[0003] 背景

由于锂在许多工业中的各种用途,包括例如在陶瓷、电池组、化学添加剂中的用途和在核应用中的用途,全世界对锂的需求已经增加。锂离子电池组具有特别高的需求,并且代表了锂的最大消费者。已经研究了一些从诸如含锂的矿石、粘土和盐水的天然来源中提取高纯度锂的技术,以便赶上增长的需求。

[0004] 通常,锂是通过蒸发和沉淀技术从天然来源中提取的。例如,将从含锂的地下水库中提取的盐水(盐湖盐水,salar brines)泵入蒸发池中,并使其经历数月或数年的日光蒸发。蒸发后在池中浓缩的氯化锂被送至回收设备进行预处理,以例如通过溶剂提取方法和过滤除去污染物(例如硼或镁)。然后用试剂如碳酸钠(苏打灰)或氢氧化钠处理剩余物,从而沉淀可销售的锂产品如碳酸锂或氢氧化锂。使用这些常规方法从LiCl到Li_2CO_3的转化率可为约78-88%。所得产品可含有不期望量的Cl^-或$SO4^=$污染物。

[0005] 处理含锂盐水的其它方法包括使用机械式蒸汽再压缩(MVR)蒸发器和/或多效蒸汽动力蒸馏工艺代替蒸发池。在其它选择中,蒸发工艺通过用于浓缩锂盐水的反渗透来加速。

[0006] 发明介绍

以下段落不旨在限制或限定本发明。本发明涉及处理含锂溶液的系统和/或方法,所述含锂溶液例如盐湖盐水或其它含锂的天然水源。系统和方法使用离子交换以避免将碳酸钠、氢氧化钠或类似试剂直接加入到过滤的溶液中。锂离子被装载到离子交换树脂中,并且然后在对树脂进行再负载时被洗脱。尽管氢氧化钠或碳酸氢钠可用于对树脂进行再负载,但它们不直接与含锂进料溶液混合。这可降低在最终产品中污染,包括例如在最终产品中被氯化钠或硫酸钠污染的可能性。系统或方法任选地包括处理洗出液物流以回收一种或多种化合物用于在再生树脂床中再利用。在一些情况下,相对于采用直接加入试剂的方法,转化率也可提高,能量消耗可降低和/或废物的产生可减少。在一些情况下,不需要单独的溶剂提取步骤来除去一种或多种污染物,例如硼。

[0007] 在一些实例中,使用方法来处理含有单价阳离子(主要是锂,例如其中基于摩尔计至少50%的阳离子是锂的进料溶液)但任选地还含有其它离子(包括氯离子、硼酸根和硫酸根)的软化的进料水溶液。方法包括使进料溶液通过离子交换树脂,例如负载有除锂之外的单价阳离子(本文任选称为“抗衡离子”),通常是钠的单价阳离子,的强酸离子交换树脂床。进料物流中的锂离子与树脂中的抗衡离子(即钠)交换,产生包含抗衡离子(即钠)的提余液物流,其从离子交换树脂床中排出。为了对离子交换树脂床进行再负载,使包含单价阳离子

(包括所需抗衡离子)的洗脱液物流通过离子交换树脂床,以用洗脱液物流中除锂以外(即钠)的单价阳离子交换树脂的Li+离子。洗脱液物流可含有例如碳酸钠和/或碳酸氢钠,或氢氧化钠。当洗出液物流通过离子交换树脂时,产生包含氢氧化锂或碳酸锂和/或碳酸氢锂的洗出液物流。任选地,方法可在至高为树脂的最大操作温度(通常300F)的升高的温度下进行。

[0008] 可进一步处理洗出液物流。在一些实例中,例如通过蒸发和/或电渗析从含有氢氧化锂的洗出液物流中除去水,以产生氢氧化锂或氢氧化锂水合物晶体。任选地,在分离沉淀之后剩余的残余液体可用于至少部分地再生离子交换树脂床。在一些实例中,加热含有碳酸氢钠的洗出液以除去水并将碳酸氢根离子转化成碳酸根离子。碳酸锂可从洗出液中沉淀。由于碳酸氢盐的分解而从洗出液中释放的二氧化碳可用于将碳酸钠溶液转化为碳酸氢钠溶液,以用于再生阴离子交换床。

[0009] 在一些实例中,用于处理锂溶液的系统具有离子交换树脂床。系统还可具有氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠的溶液的来源。任选地,系统可具有一个或多个盐水浓缩单元,例如蒸发器或电渗析装置。任选地,碳酸氢钠的来源可包括碳酸钠的来源和与蒸发器连通的洗涤塔。

[0010] 附图简述

图1是从溶液中提取锂的现有技术方法的示意图。

[0011] 图2是用于从溶液中提取锂并用碳酸盐或碳酸氢盐溶液再负载树脂床的离子交换方法的示意图。

[0012] 图3是具有三个串联树脂床的离子交换系统的图片。

[0013] 图4a是用氢氧化钠溶液再负载树脂床以洗脱氢氧化锂的示意图。

[0014] 图4b是用于将锂从进料溶液装载到图4a的树脂床中的离子交换方法的示意图。

[0015] 图5是用于从溶液中提取锂并用碳酸氢钠溶液再负载树脂床的离子交换方法的工艺流程图,所述离子交换方法包括再生碳酸氢钠溶液。

[0016] 图6是用于从溶液中提取锂并用氢氧化钠溶液再负载树脂床的离子交换方法的示意图。

[0017] 图7是用于处理含有碳酸锂或碳酸氢锂的洗出液的方法的示意性工艺流程图。

[0018] 图8是处理含有锂和钠二者以及其它单价阳离子的碳酸盐和碳酸氢盐的洗出液的方法的示意性工艺流程图。

[0019] 图9是处理含有锂和钠二者以及其它单价阳离子的氢氧化物的洗出液的方法的示意性工艺流程图。

[0020] 图10A和10B是从溶液中提取锂并用碳酸盐或碳酸氢盐溶液再负载树脂床的方法的实验结果的图。

[0021] 详细描述

在图1所示的现有技术方法中,通过直接加入碳酸钠(苏打灰) 104的方式处理粗制(但例如通过日光蒸发和软化进行预处理的)锂溶液102以产生可销售的锂产品如Li_2CO_3。将来自苏打灰溶解步骤108的苏打灰溶液106加入到含有LiCl和Li_2SO_4的溶液中。LiCl与Na_2CO_3根据以下反应进行反应:

$$2LiCl\ (a) + Na_2CO_3(a) \rightarrow Li_2CO_3(s) + 2NaCl\ (a)$$

使产物通过固-液分离步骤110，并加入蒸馏水112以产生洗涤的Li_2CO_3产物114。实际上，常规系统导致Na^+和$SO4^=$污染Li_2CO_3晶格。这限制了产物的纯度。为了对此补救，常规系统包括放掉沉淀的回路116，其放掉Na和$SO4^=$以控制产品纯度。然而，这限制了Li^+的转化和收率。

[0022] 本文所述的用于处理锂溶液的系统和方法可用于代替如上所述的碳酸钠的直接加入。优选预处理锂溶液，例如通过日光蒸发来浓缩溶液并软化以除去镁和钙。优选地，在预处理溶液中，50摩尔%或更多或60摩尔%或更多或70摩尔%或更多的阳离子是锂。系统和方法使用一个或多个离子交换树脂床以从进料溶液中捕获锂离子。当树脂床被再负载时，产生在溶液中具有不同锂盐的洗出液物流。尽管不是该术语的常规用法，但系统可称为复分解系统，因为在某种意义上，其导致(a)进料溶液和(b)树脂床再负载溶液(洗脱液)交换离子，并且随着洗出液的进一步处理，导致锂产品的沉淀。类似地，本文所述的方法可被称为复分解方法。

[0023] 复分解系统具有装载配置和洗脱配置。装载配置具有包含单价阳离子(优选锂离子)的进料物流、具有抗衡离子形式(优选具有钠离子形式，Na+形式)的离子交换树脂和提余液物流。洗脱配置包括洗脱液物流、与用于装载配置中的离子交换树脂相同但为代表进料物流的原始阳离子的形式的离子交换树脂、以及洗出液物流。

[0024] 在一个实施方案中，如图2所示，在系统的装载配置中的进料物流包含具有硼的软化的锂物流202。在其它实施方案中，进料物流可以是具有锂阳离子的水溶液物流，其具有二氧化硅、硼、氯离子、硫酸根和/或其它单价阳离子。进料物流可具有例如LiCl水溶液、Li_2SO_4水溶液或$LiB(OH)_4$水溶液。进料物流的二价阳离子可减少，任选基本上不含二价阳离子。系统的装载配置206中的离子交换树脂204可以是Na+形式的典型家用软水器(household softener)等级的强酸阳离子交换树脂。在一些实施方案中，树脂是凝胶型的，珠粒形式的，并且以柱配置布置，但可以以任何其它合适的配置布置。将提余液物流208从树脂床中移出，并且其包含进料物流中的钠形式的阴离子。通常，这些阴离子包括氯离子或硫酸根，但提余液物流也可含有非离子物质，如例如硼($B(OH)_3$)。提余液物流可包含例如NaCl水溶液、Na_2SO_4水溶液或$NaB(OH)_4$水溶液。在一些实例中，在转化为Li_2CO_3之前不使用常规的单独溶剂提取步骤以除去杂溶剂(tramp solvent)，例如$NaB(OH)_4$。

[0025] 系统的洗脱配置212中的洗脱液物流是包含钠离子的水溶液，例如氢氧化钠(NaOH)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、碳酸钠或与碳酸钠(Na_2CO_3)混合的$NaHCO_3$。在其它实例中，洗脱液物流可以是包含钾离子的水溶液。任选地，水溶液是强碱。洗脱液物流可使用离子交换树脂提供苏打灰的间接加入。洗脱液物流用于将离子交换树脂再生回钠形式(或K^+形式)并将洗出液物流214洗脱。洗出液物流含有与洗脱液物流的阴离子组合的Li^+离子，例如碳酸根阴离子、碳酸氢根阴离子或氢氧根阴离子。洗出液可基本上不含氯离子或硫酸根。

[0026] 在锂复分解的示例性方法中，使包含锂离子的进料物流通过装载配置中的树脂床，并且使进料物流的Li^+离子交换装载在树脂床上的抗衡离子。抗衡离子可以是Na^+或K^+离子，或者其它合适的单价阳离子，可能是H^+。从树脂床中洗脱出提余液物流，留下Li^+形式的离子交换树脂。任选地，用低电导率冲洗液，例如蒸馏水，冲洗树脂床，以完成提余液物流的生产。然后使洗脱液以Li^+形式通过树脂床，并提取洗出液物流。任选地，再次用蒸馏水或其它低电导率冲洗液冲洗树脂床，以完成洗出液的生产。然后可使洗出液结晶。树脂床优选是

柱或一系列柱的形式。洗脱液优选以柱的方向(column-wise)加入,即以特定的次序通过一系列的柱加入。任选地,将所有流体以柱的方向加入。

[0027] 在另一个实施方案中,具有锂阳离子的水溶液物流与其它单价阳离子一起通过载有Na^+离子的强酸阳离子树脂床。溶液中的Li^+离子和其它单价阳离子替换树脂床中的Na^+离子,并且用提余液物流中的阴离子(例如氯离子或硫酸根)从树脂床中除去Na^+离子。提余液物流还包含可已经通过进料物流引入的任何其它非离子物质,例如硼。这导致树脂床装载有Li^+离子。用碳酸氢钠或碳酸钠溶液,任选地混合的碳酸氢钠和碳酸钠的溶液洗脱Li^+形式的树 脂床。Na^+离子替换树脂床中的Li^+离子,并且Li^+离子和任选的其它单价阳离子以碳酸锂或碳酸氢锂或者单价阳离子的碳酸盐或碳酸氢盐的形式从树脂床中被提取出来。

[0028] 在其它实例中,用氢氧化钠或氢氧化钾溶液洗脱Li^+形式的树脂床。Na^+/K^+离子替换树脂床中的Li^+离子。包括Li^+离子的单价阳离子以氢氧化锂或单价阳离子氢氧化物的形式从树脂床中被提取出来。在另一个实例中,树脂床的Li^+形式可用氢氧化氢(作为碱反应的水)溶液洗脱。

[0029] 本发明中使用的树脂床可从例如任何合适的软水器供应转售商或其它树脂供应制造商获得。树脂优选是用于软化应用的负载有钠离子的强酸性阳离子交换树脂、凝胶或大孔材料(macroporous)。在其它实施方案中,树脂可负载有K^+离子。任选地,可使用弱酸或螯合树脂,但反应可能较慢且需要更多树脂。在另一种选择中,可使用碳酸盐、碳酸氢盐或氢氧化物形式的阴离子交换树脂,在这种情况下,Li不会成为树脂的一部分(Li任选从提余液而不是洗出液中收集),并且洗脱液仍然可以是NaOH或$NaHCO_3$和/或Na_2CO_3溶液。树脂可包含微珠,例如凝胶树脂珠。在其它实例中,树脂可以是片状网孔树脂,并且方法可通过简单扩散(渗析)和/或通过如在电渗析(即,具有试剂(洗脱液)、提余液、洗出液和进料的物流的四隔室电渗析)中的电场来提供动力。树脂珠粒度分布可以是例如50至3000微米,或50至500微米,或50至150微米的直径。优选将树脂安装在柱中,例如安装在增强的塑料管或容器中,任选地具有其直径的至少3倍或至少5倍的长度。系统可使用一个柱或串联布置的多个柱。图3显示了具有3个串联的树脂柱的复分解系统的实验装置。柱可被完全填充,优选地不提供树脂床膨胀。离子交换容量任选地为约2.2meq/l,然而也可使用更低或更高的离子交换容量。任选地,方法在升高的温度下进行,例如50℃或更高或60℃或更高,其可减少所需的树脂量。

[0030] 当系统以洗脱配置操作时,与进料配置相比,串联的树脂柱优选仅以向下流动模式、但以柱的逆向(reverse)次序进行操作。在三个柱的配置中用NaOH将Li从树脂上洗脱出的逆向向下流动模式,例如如图4a所示,包括将NaOH连续加入第一柱,然后是第二柱,然后是第三柱。NaOH溶液随后是低电导率冲洗液以完全置换LiOH洗出液。当LiCl在装载配置中加入到系统中时,溶液以柱的相对(opposite)次序通过树脂柱,如图4b所示。LiCl连续加入第三柱,随后是第二柱,随后是第一柱,允许系统的效率提高。也可以以此相同的与柱方向相逆的方向施加冲洗液以完全置换NaCl提余液。任选地,流动方向可完全相反,即其中在进料流动或是洗脱液流动中发生向上流动,其中采取适当的步骤以避免将树脂从柱中提出。

[0031] 在另一个实施方案中,使用包括许多(即10个或更多个)串联的柱的模拟移动床系统(SMB),例如如美国专利号2985589中所述,其通过引用并入本文中。柱串联连接并形成回路,但是球阀(或多个普通阀)周期性地改变每个柱的进料位置,例如使得接受进料过程的

最后一个柱变成接受洗脱液的第一个柱。SMB可装载有例如50-300微米的树脂珠。在一个替代的实例中，可使用往复流动离子交换(RFIX)系统(如在往复短床离子交换系统中，但不是必须使用短床)，例如其中可使用50-300微米，即50-100微米的树脂珠。

[0032] 如图5所示，使不含二价阳离子的具有硼的具有Li^+的水溶液物流502通过具有Na^+形式的装载配置506中的强酸阳离子树脂床504。Na^+被包括Li^+的单价阳离子交换，其中所得物流508含有所有阴离子(通常为氯离子或硫酸根)的钠形式，以及非离子物质如硼(即$B(OH)_3$)。在洗脱配置510中，相同的强酸阳离子树脂504处于代表具有Li^+的水溶液物流中的原始阳离子的形式。用碳酸氢钠水溶液512洗脱树脂，以产生含有在其它阳离子之中的Li^+离子以及碳酸氢根阴离子的水溶液洗出液514。在一些实施方案中，在通过树脂床之前，将碳酸氢钠水溶液冷却516。

[0033] 在一些实例中，用包含$NaHCO_3$和Na_2CO_3 (苏打灰)的溶液来洗脱洗脱配置中的树脂，以避免在树脂床中形成可引起沟流(channel)的气囊(gas pocket)。通过将苏打灰与碳酸氢盐溶液混合，溶液的pH提高到约10，从而减少了CO_2气囊形成的可能性。

[0034] 在另一个实例中，如图6所示，用LiCl水溶液604，例如用2w/w% LiCl水溶液洗脱Na^+形式的强酸离子交换树脂柱602。LiCl溶液以柱的方向从树脂床移动Na^+离子，并用Li^+离子替换它们。产生NaCl溶液，例如可在提余液物流606中产生6w/w%的NaCl溶液。可用蒸馏水冲洗柱以完全洗脱NaCl溶液。所得树脂柱为Li^+形式的608。用NaOH 溶液610，例如用4w/w% NaOH溶液洗脱Li^+形式的树脂柱608，将Li^+以柱的方向移动并用Na^+替换。获得LiOH的洗出液溶液612，例如可获得3w/w%的LiOH溶液。可用蒸馏水冲洗柱以完成LiOH溶液的洗脱。上述步骤中的每一个可在一系列柱中的每一个柱中重复。

[0035] 在一些实例中，例如通过结晶，将由复分解方法获得的洗出液水溶液进一步转化为固体富锂滤饼。结晶转化反应可描述为例如：

$$2LiHCO_3(a) + H_2O\ (g) \rightarrow Li_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O\ (g+a)$$

在一些实例中，在产生aLiHCO3/Li2CO3溶液的情况下，洗出液可使用蒸发结晶器或其它沉淀装置使用直接蒸汽或经由通过间接加热的沸腾进一步结晶。将所得碳酸锂浆料过滤、洗涤并与液体级分分离，以产生洗涤的碳酸锂滤饼以供使用。将结晶步骤期间释放的二氧化碳再循环到再碳酸化步骤，在此将其用于将苏打灰转化成碳酸氢钠以在复分解系统中再利用。

[0036] 当LiOH洗出液由复分解方法获得时，可使用蒸发或电渗析技术来制备$LiOH*H_2O$或LiOH结晶产物。提取结晶产物后的残余液体可作为树脂的初步洗脱液返回复分解方法(在部分或完全再碳酸化之后使用之前)。

[0037] 图7显示了用于将含有来自SMB (或其它离子交换)系统的$LiHCO_3$(a)和Li_2CO_3(a)的具有Li的溶液702转化为Li_2CO_3滤饼的示例性转化方法。在沉淀阶段704，将直接蒸汽706、或任选地通过间接加热沸腾，加入到具有Li的溶液中。碳酸氢锂与蒸汽反应以产生固体碳酸锂、二氧化碳和水。使反应的碳酸锂和水产物通过固-液分离阶段708。CO_2气体710被送至再碳酸化阶段。从固液分离阶段提取碳酸锂滤饼712以供使用，并且将液体级分714传递到再碳酸化阶段。来自沉淀阶段的二氧化碳被再循环用于再碳酸化阶段。将苏打灰(Na_2CO_3)716加入再碳酸化阶段，并在与一部分馏出物和再循环的CO_2反应时转化为碳酸氢钠718。冷却720再碳酸化阶段，且将碳酸氢钠718以及任何未反应的$LiHCO_3$提取，并可返回到复分解

方法中。

[0038] 在另一个实例中，当需要重结晶时，将Li_2CO_3代替Na_2CO_3加入到再碳酸化阶段。

[0039] 回到图5，显示了基于如图7所述方法将$LiHCO_3$(a)转化为Li_2CO_3(s)的系统与锂复分解系统相连。从树脂床的洗脱配置释放的洗出液514 (其包括锂(以及其它阳离子)和碳酸氢根阴离子)穿过蒸发结晶器518。将热528加入蒸发结晶器中的洗出液，产生水和二氧化碳的蒸气。碳酸氢根离子的分解产生二氧化碳和碳酸根离子，这通过升高的温度和蒸发结晶器中逐渐生成的水蒸气的汽提作用来促进。蒸汽(vapor steam)和二氧化碳混合物520从蒸发结晶器释放到二氧化碳洗涤器522。蒸发结晶器中的溶液由于水的损失和碳酸根离子的增加而变得Li^+和$CO3^=$过饱和，从而产生浆液530，其可使用例如固液分离器536和洗涤水538脱水成滤饼532和所得滤液534，例如钾和钠清洗盐水，其部分可返回到复分解的上游以消除杂阴离子如氯离子，大部分滤液返回到复分解系统以用作洗脱液。这防止了K^+和Na^+(以及可存在的其它阳离子)在蒸发结晶器中的累积。通过用碳酸钠水溶液524洗涤来自蒸发结晶器的蒸气产生碳酸氢钠物流512，然后将碳酸氢钠物流返回到树脂用于另一个复分解循环。蒸汽526可从二氧化碳洗涤器释放。

[0040] 在另一个实例中，其中洗出液包含LiOH水溶液，洗出液可经受通过蒸发或电渗析除去水至LiOH的饱和点。进一步地，通过蒸发除去水，以结晶$LiOH*H_2O$或LiOH结晶产物。结晶后的残余液相(相对于Li^+，其浓缩了氢氧化物的其它单价阳离子)在用纯NaOH溶液最终再生之前用作具有锂阳离子的树脂的初步再生。这提高了锂回收率并减少了NaOH的使用。

[0041] 图8显示了用于将$LiSO_4$转化为固体Li_2CO_3滤饼的系统800和复分解方法的实例。用$LiSO_4$ 804洗脱Na^+形式的强酸阳离子树脂柱802。Li+离子替换树脂柱中的Na+离子，并且Na_2SO_4在提余液物流806中从柱中提取。任选地使用蒸馏水冲洗液808以完成从柱中洗脱Na_2SO_4。用$NaHCO_3$ 812洗脱得到的Li^+形式树脂柱810。Li^+离子被来自碳酸氢钠的Na^+离子替换，并且Li_2CO_3 814从树脂柱中释放出来。Li_2CO_3在例如25℃和140m^3/h下从树脂柱中释放，并输送到沉淀阶段816。在沉淀阶段，例如在约95℃下将设备蒸汽818直接注入反应器820中。或者，在需要进一步节能的情况下，可使用在至低为70℃温度下的真空中的反应器。从沉淀阶段提取二氧化碳822，并例如使用CO_2压缩机823以3000kg/h压缩，并送到一个或多个再碳酸化阶段824，同时将水和固体Li_2CO_3 826输送到固-液分离阶段828。Li_2CO_3滤饼830被提取以供使用，并且可基本上不含来自$SO4^=$离子的污染。水832从固液分离回收，并再循环用于整个系统，包括作为用于树脂柱的冲洗液833，或用于再碳酸化阶段中使用。在任选的第一洗脱回路834中，来自固-液分离单元的含有例如高浓度Na_2CO_3的再循环水可返回到再碳酸化单元以形成$NaHCO_3$，其然后可以用作Li^+形式的树脂柱810的洗脱液。一部分再循环水也可在排出物流835中从系统中释放。第一洗脱回路可包括通向再碳酸化单元的额外的Na_2CO_3 来源836。在第二洗脱步骤838中，其可在第一洗脱步骤之后或与第一洗脱步骤串联进行，或者可不经第一洗脱步骤而使用，将再循环的CO_2 822和蒸馏水840与基本上纯的单价阳离子来源842例如Na_2CO_3一起引入到再碳酸化阶段中，以产生$NaHCO_3$，其随后用作Li^+形式树脂柱的洗脱液。在再碳酸化阶段之前，可将用于第一和/或第二洗脱步骤的水冷却844，和/或在再碳酸化阶段中可使用另外的冷却水845。可重复过程直到达到所需的Li_2CO_3水平。方法也可对一系列树脂柱中的每一个柱进行重复。

[0042] 任选地，如图8所示的系统还可包括用于待在方法中再使用的蒸馏水的热回收阶

段846。热回收阶段可采用例如多级闪蒸系统。

[0043] 图9示出了用于将LiCl溶液902 (任选地含有一些NaCl和KCl)转化为固体/晶体LiOH*H_2O 904的复分解系统900和复分解方法的实例。系统包括强酸阳离子树脂906,其经历装载步骤908、任选的第一洗脱步骤910和第二洗脱步骤912。在装载步骤中,将LiCl溶液装载到具有Na^+形式(其也可含有一些K)的树脂中,而NaCl溶液(任选地具有一些KCl)在提余液物流914中从树脂柱中提取出来,将树脂柱转化为Li^+形式(其也可含有一些Na和K)。在任选的第一洗脱步骤中,所得Li^+形式树脂柱可用来自树脂柱下游的结晶器的再循环的清洗液物流916,也称为母液物流洗脱。母液可含有高浓度的NaOH、KOH和一些LiOH。除了第一洗脱步骤之外,树脂柱可进行第二洗脱步骤,或者当不使用第一洗脱步骤时,树脂柱可单独进行第二洗脱步骤。在第二洗脱步骤中,用基本纯的单价阳离子来源918,例如氢氧化物或碳酸氢盐,例如图9系统中所用的NaOH洗脱Li^+形式树脂。然后可将LiOH的洗出液920从树脂柱中排出。洗出液也可包含一些NaOH和/或KOH。在从树脂中排出洗出液后,树脂恢复成Na^+形式。可将洗出液送至LiOH结晶器922。结晶器排出结晶的LiOH*H_2O、级分物流924和可用稀释水926补充的清洗液物流916。清洗液物流可含有高浓度的NaOH、KOH和一些LiOH。如果存在第一洗脱步骤,则清洗液物流可返回到第一洗脱步骤。

[0044] 实验结果

实验测试1

用如下表1的第1栏所示的工业级化学品制备具有锂的进料溶液。用强酸阳离子树脂(普通软水器树脂)填充一系列3个离子交换柱,每个柱具有床高为975 mm,并且直径为32.4 mm,总树脂体积约为2400 ml。用10 wt%溶液工业级氯化钠以25 ml/min调理床,随后用蒸馏水冲洗至7 uMohs的电导率。以27 ml/min的速率向一系列树脂床中进料2000ml具有下表1中所示组成的进料。监测电导率并绘制在图10A中。在装载柱后,用蒸馏水、$NaHCO_3$和Na_2CO_3制备洗脱溶液。溶液包含21,000 mg/kg的Na、46,000 mg/kg的总碱度和13,500 mg/kg的p-碱度。以26 ml/min的速率进料约2000ml洗脱溶液。从柱中提取的洗出液的组成示于下表2中。洗出液的电导率分布绘制在图10B中。结果表明,SO4和B二者在洗出液中低于可检测值。洗出液中Li、Na和K的相对浓度与进料中相同,尽管是稀释的。

[0045] 表1-进料和提余液组合物

LIMS 181211	-01	-02	-03	-04	-05	-06	-07
提余液	进料	1750 ml	1900 ml	2550 ml	3050 ml	3650 ml	4200 ml
日期	27-Dec	27-Dec	27-Dec	27-Dec	27-Dec	27-Dec	27-Dec
Na	28,300	9,880	34,500	66,900	68,900	54,700	14,300
Ca	4	11	169	608	260	74	6.000
Mg		7.2	108	118	35	9.0	< 6
K	2490	8.7	17	30	31	30	14
S	50,900	6,500	23,300	44,200	48,400	48,600	16,400
B	3,730	56	636	2,600	3,280	3,450	4,410
Li	15,040	0	0	127	2,120	7,260	5,760

[0046] 表2-洗出液组合物

LIMS. 181212	-01	-02	-03	-04	-05	-06	-07	-08

洗出液	960 ml	1070 ml	1400 ml	1820 ml	2180	2700	3120	3330
	28-Dec	28-Dec	28-Dec	28-Dec	28-Dec	28-Dec	28-Dec	28-Dec
Na	320	2,300	5,640	6,880	6,790	6,600	6,080	500
Ca	< 10	< 5	< 5	< 10	< 5	< 5	< 10	< 5
Mg	< 10	< 5	< 5	< 10	< 5	< 5	< 10	< 5
K	14	67	170	210	210	210	200	18
S	68 [2]	28 [2]	< 20	< 25	< 20	< 20	18 [2]	< 20
p-Alk	665	5,740	11,000	13,900	13,600	12,000	12,800	673
t-Alk	1,730	14,600	36,500	44,700	45,700	45,600	41,800	3,190
TIC	351	2,670	6,140	7,650	7,960	8,220	7,330	619
B	< 15	< 10	< 10	< 15	< 10	< 10	< 10	< 10
LI	164	1,230	3,180	3,850	4,020	3,950	3,750	310

[0047] 实验测试2

进行了证明使用本发明的复分解系统将LiCl水溶液转化为LiOH水溶液的测试。测试将1 Kg的LiCl (折干计算)转化为3%的LiOH溶液。Li的收率损失约为7%。在该测试中，树脂从软水器供应转售商获得。树脂是凝胶型的，具有粒径分布预估为直径在300至1200微米。预估交联是8w/w%二乙烯基苯。树脂的离子交换容量预估为2.2 meq/l。将树脂装在3个内径为1.375″且长度为42″的透明PVC柱中。完全填充柱而不提供床膨胀。每个柱容纳大约800 ml树脂，总共2400 ml。考虑到预估的离子交换容量为2.2 meq/l，总的柱离子交换容量接近5.3 meq。测试所用试剂如下表3所示。

[0048] 表3-试剂的使用

试剂	LiCl	NaOH
总溶液kg	20.34	17.82
未使用的溶液 kg	0	0.92
总试剂(kg -折干计算)	1.01	1.07
浓度 mol/kg	1.17	1.50

[0049] 用双重HCl再生剂调理树脂并冲洗至25 ppm的电导率。所用树脂为H^+形式用于初始循环。如下表4中的循环0所示的初始循环，将3840g LiCl溶液(4.5摩尔)装载到柱上，随后冲洗。用3.0摩尔NaOH进行LiOH溶液的第一次洗脱。总共进行7个循环，并对各洗出液和提余液的混合物进行取样。测量试剂和冲洗液的流速，并且发现其在32g/min至45g/min变化。将电导率仪置于最后柱的排出物用于测量。每次负载LiCl或NaOH后，负载电导率小于125 ppm的冲洗水，足以使排出物的电导率低于250 ppm。基于所测量的电导率进行以下操作：

a)在125至250 ppm，将排出物作为再循环冲洗水收集；

b)在250至4000 ppm，将排出物作为冲洗间丢弃物收集，并合并；并且，

c)高于4000 ppm，将排出物以LiOH洗出液复合物或NaCl提余液复合物收集。

[0050] 表4-操作数据

循环	0	1	2	3	4	5	6	7
日期	10-29	11-02	11-03	11-04	11-04	11-05	11-05	11-06
摩尔OH		3.0	3.5	3.5	3.5	3.7	3.5	3.6
质量NaOH sol g		2000	2332	2332	2332	2445	2332	2434

穿透g		1844	1324	1360	1170	1170	1165	1190
持续时间 min		62	51	54	52	54	57	105
穿透min		57	29	31	27	26	24	59
冲洗液g		1998	1817	2433	2345	3337	1960	2427
冲洗液停留时间		42	42	57	56	68	47	165
样品名	---	LiOH 1	LiOH 2	LiOH 3	LiOH 4	LiOH 5	LiOH 6	参见下表5
日期	11-02	11-02	11-03	11-04	11-05	11-05	11-06	
摩尔Li	4.5	3.0	3.0	3.1	3.1	3.1	3.6	
质量LiCl sol g	3840	2560	2560	2650	2650	2650	3089	
穿透	1137	1139	1123	1119	1180	1180	1180	
持续时间 min	185	59	58	61	60	63	71	
停留时间 min	55	27	27	27	27	27	27	
冲洗液g	2294	1658	2115	1983	2342	2165	2090	
冲洗持续时间 min	70	39	51	46	53	51	96	
样品名	冲洗液1	NaCl 1	NaCl 2	NaCl 3	NaCl 4	NaCl 5	NaCl 6	

[0051] 表5-洗脱曲线,LiOH 7

样品名	7a	7b	7c	7d	7e	7f
穿透后克数	511	532	520	520	520	520
Li ppm	5,600	9,400	9,750	9,470	680	229
Na ppm	900	600	<500	700	10,000	8 ,200

[0052] 实验收率示于下表6中,并且表明在NaCl提余液中损失了11.7g锂,其代表7.4%的锂收率损失。提余液中该过量锂主要是由于每个循环的时间范围的扩散限制。总的装载/卸载循环为约2小时,不包括冲洗。因此,通过使用较慢的循环时间,实验可导致较低的锂收率损失。对于每个循环,采用比Li负载化学计量更大的过量树脂或通过使用更小或更均匀的树脂珠,可进一步改善实验。珠的较低交联是将改善动力学但可降低树脂床的体积容量的另一选择。通过将操作温度提高到65℃,可改善自然动力学(natural kinetics),其可将扩散提高至16倍(温度每提高10℃,预期扩散加倍)。在树脂的操作范围内的较高温度下,例如在65℃下操作的工业设备可降低资本成本并提高收率。

[0053] 表6-综合衡算

样品	LiCl 进料	NaOH 进料	冲洗液1	LiOH 洗出液	NaCl 提余液	冲洗间丢弃物	7之后树脂上的
质量g	20,340	16,900	5,021	17,723	18,055	8,776	
Li ppm	7,780				649	261	
Na ppm		34,400		*5600*	20,900	300	
Cl ppm	41,700				37,000	200	
Li g	158.2				11.7	2.3	*3*
Na g		581		*112*	377	2.6	*92*
Cl g	848		160		688	1.7	

[0054] 实验测试3

在该实验中,树脂以两步方式洗脱,例如如图9所示,其中第一洗脱液代表来自$LiOH*H_2O$结晶器的稀释的再循环物。用如下表7所示的工业级化学品制备具有锂的溶液(进料)。使用强阳离子交换树脂的单个填充柱,凝胶型,具有8%交联和100至200 US目的珠尺

寸,其测量直径为1.8 cm,并且长度为495 mm,具有0.24g-摩尔的总交换容量。树脂床以往复方式操作,其中进料从第一端进入,并且洗脱液,第一和第二两者从第二端进入。从第二端收集洗出液,并且从第一端收集提余液。

[0055] 根据实验3的循环由以下组成:通过向第一端加入116g进料将Li装载在树脂上,和从第二端洗脱136.6g提余液。然后通过加入再循环的冲洗水,接着23g新鲜冲洗液到第二端,使流动反向。然后通过向第二端加入22g第一洗脱液在树脂上洗脱Li。在第一洗脱液之后,加入98g第二洗脱液,并从树脂的第一端收集142.8g洗出液。通过向树脂的第一端加入再循环的冲洗水,接着23g新鲜冲洗液,再次使流动反向,并重复循环。

[0056] 实验在约20℃下进行。每个完整的循环具有62分钟的持续时间。在该实验中,重复上述循环12次,以使树脂和再循环的冲洗水达到平衡。在第12个循环中,分析洗出液和提余液的样品,并且结果示于下表7中。

[0057] 表7

成分	进料	第二洗脱液	第一洗脱液	提余液	洗出液
重量g	116	98	22	136.6	142.8
Li ppm	6920		3204	16	6260
K ppm	446		2252	425	240
Na ppm	2546	26700	16800	20200	2130
B ppm	690			550	0.6
Cl ppm	37411.5			29796	29
OH ppm	0	19735	21290.43		17088
总ppm	48014	46435	43546	50987	25748

[0058] 基于上述结果,锂在提余液中的损失为0.3%的进料。第二洗脱液的化学计量要求是在进料中锂值的101%。洗出液中的氯离子和硼污染低于0.1%的进料值。

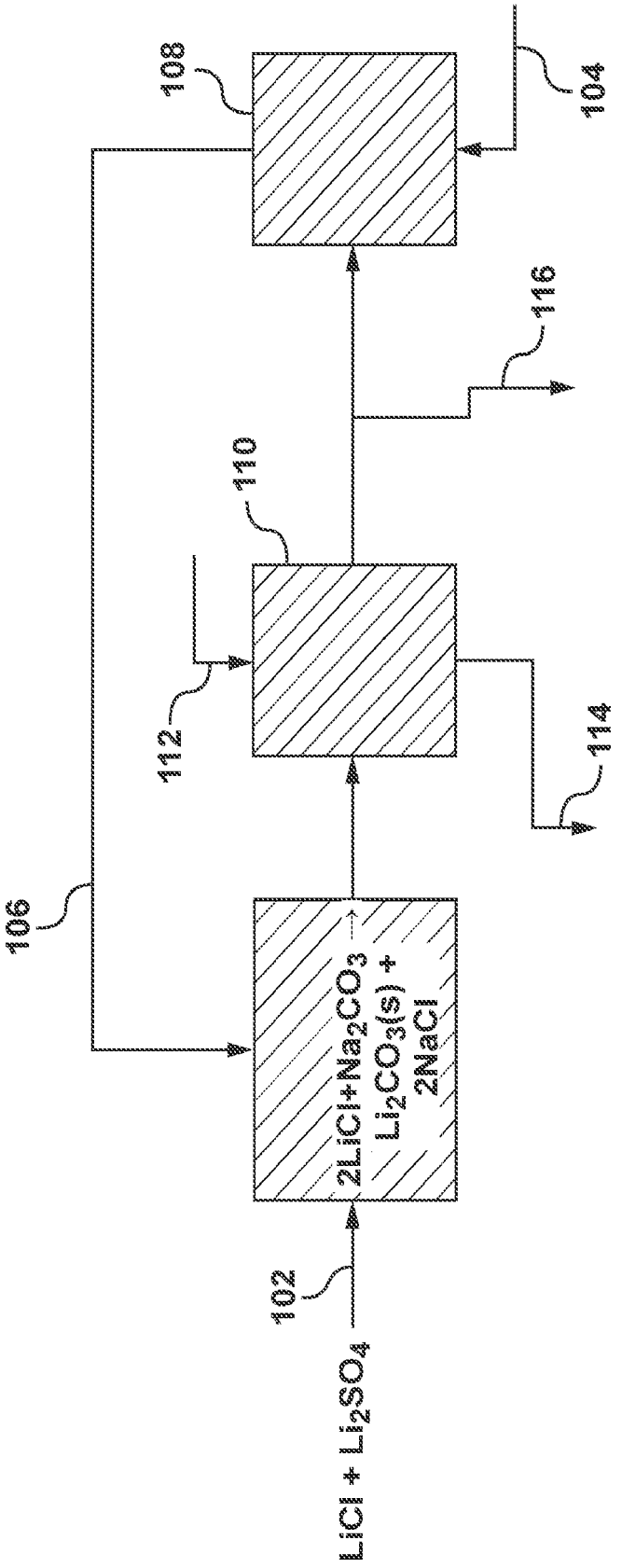

108
104
116
110
112
114
106
2LiCl+Na2CO3
Li2CO3(s)+
2NaCl
102
LiCl + Li2SO4

图 1

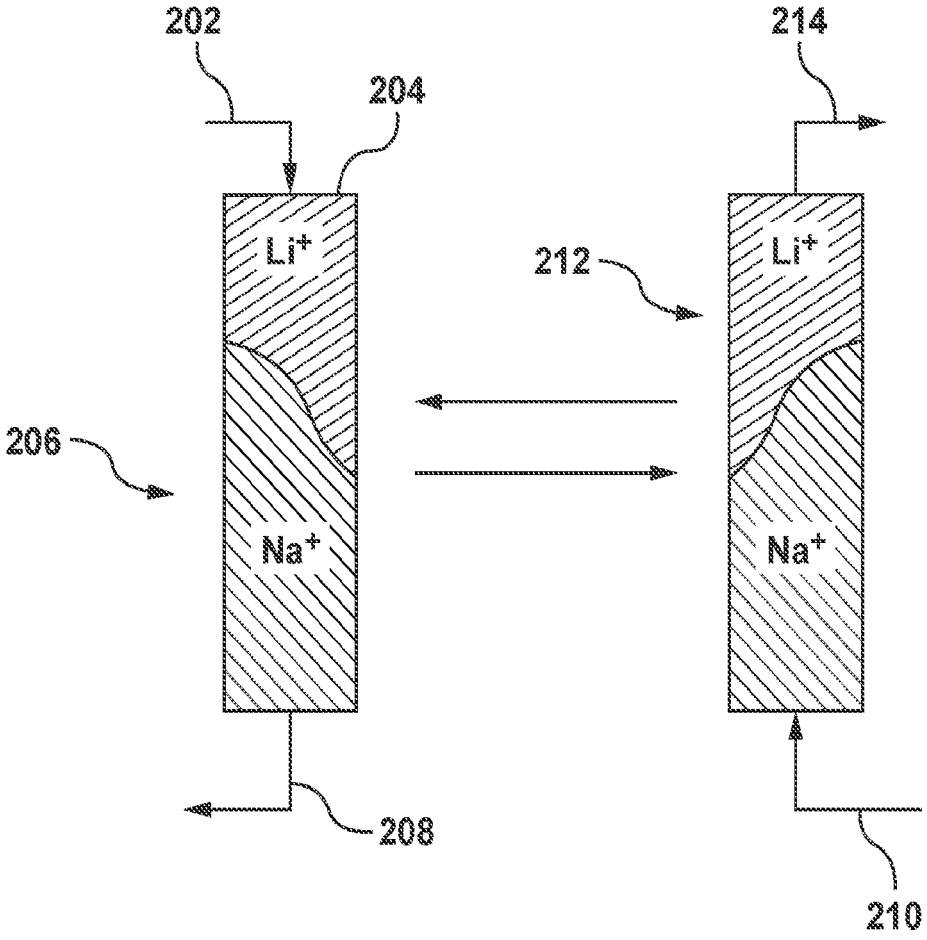


图 2

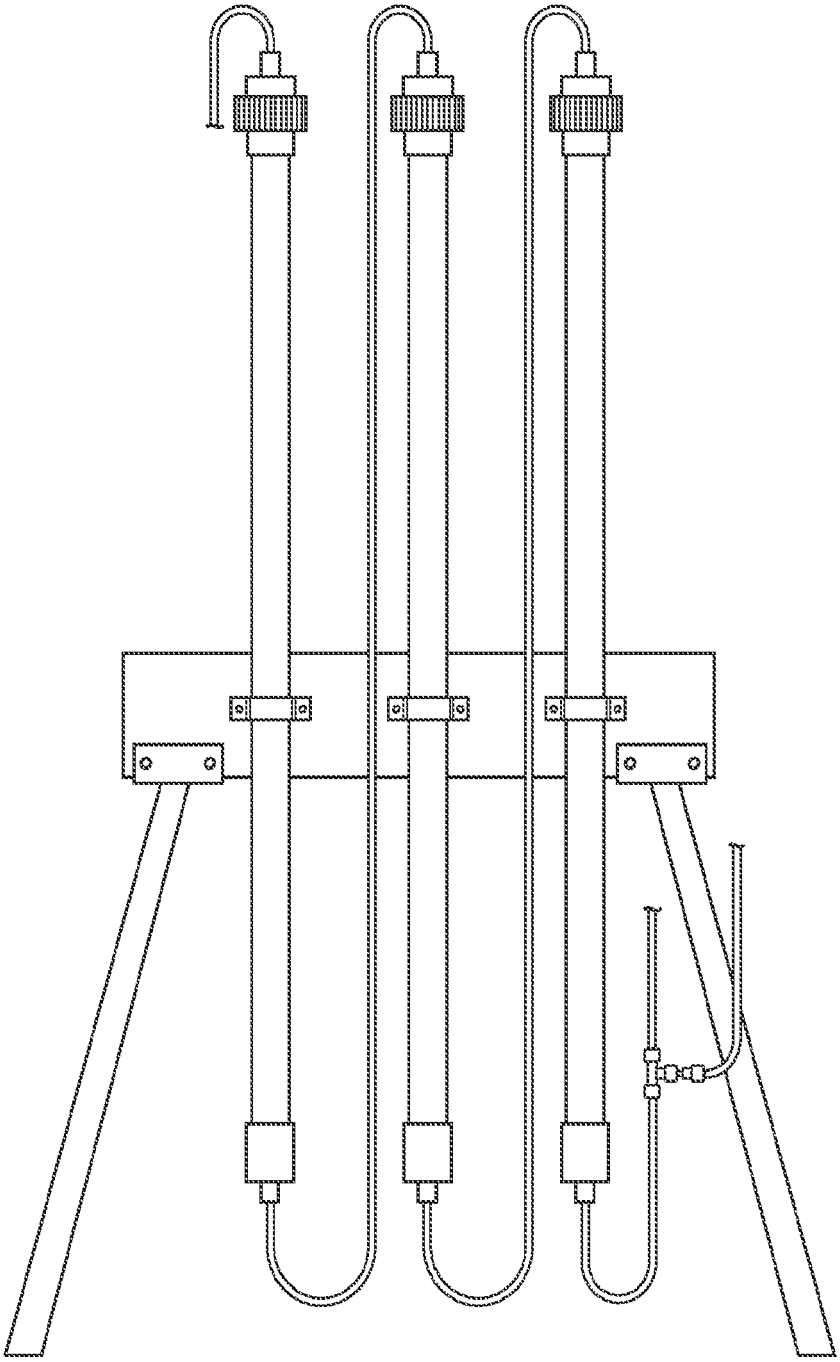


图 3

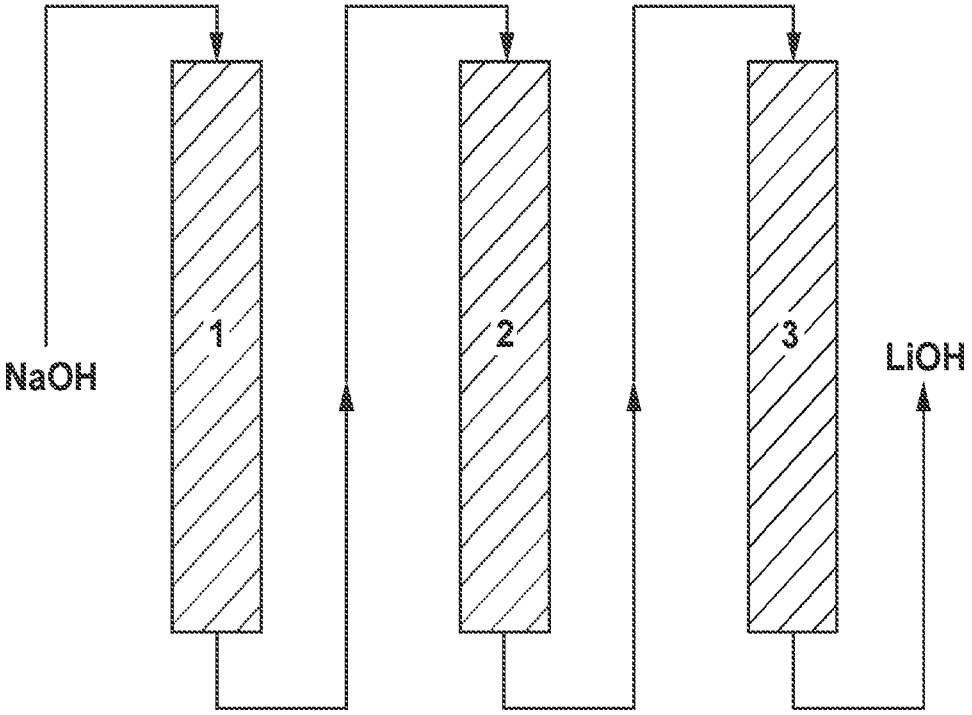


图 4A

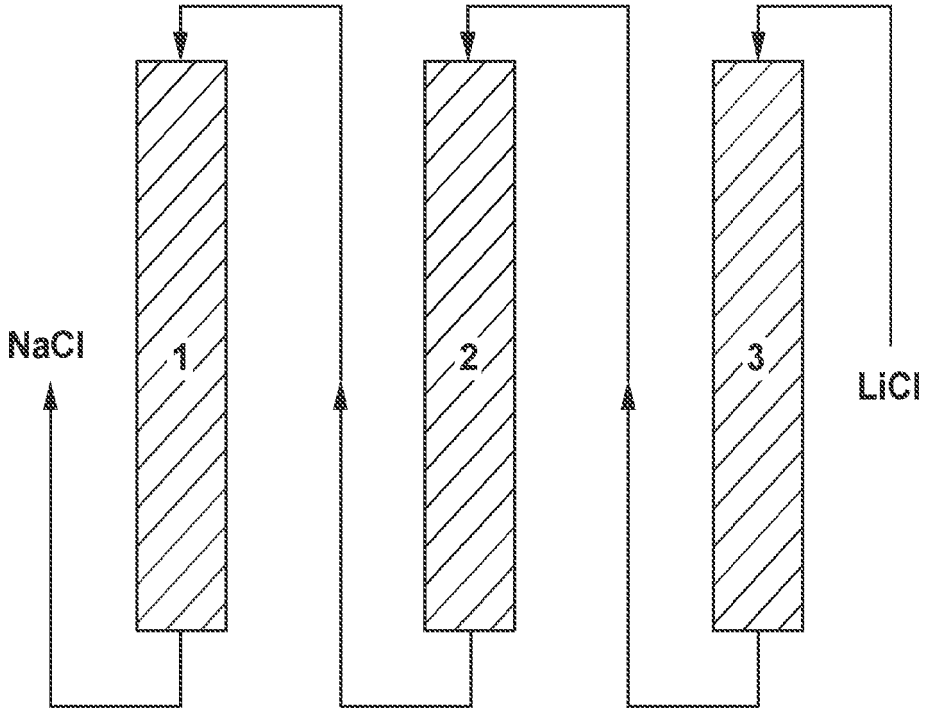


图 4B

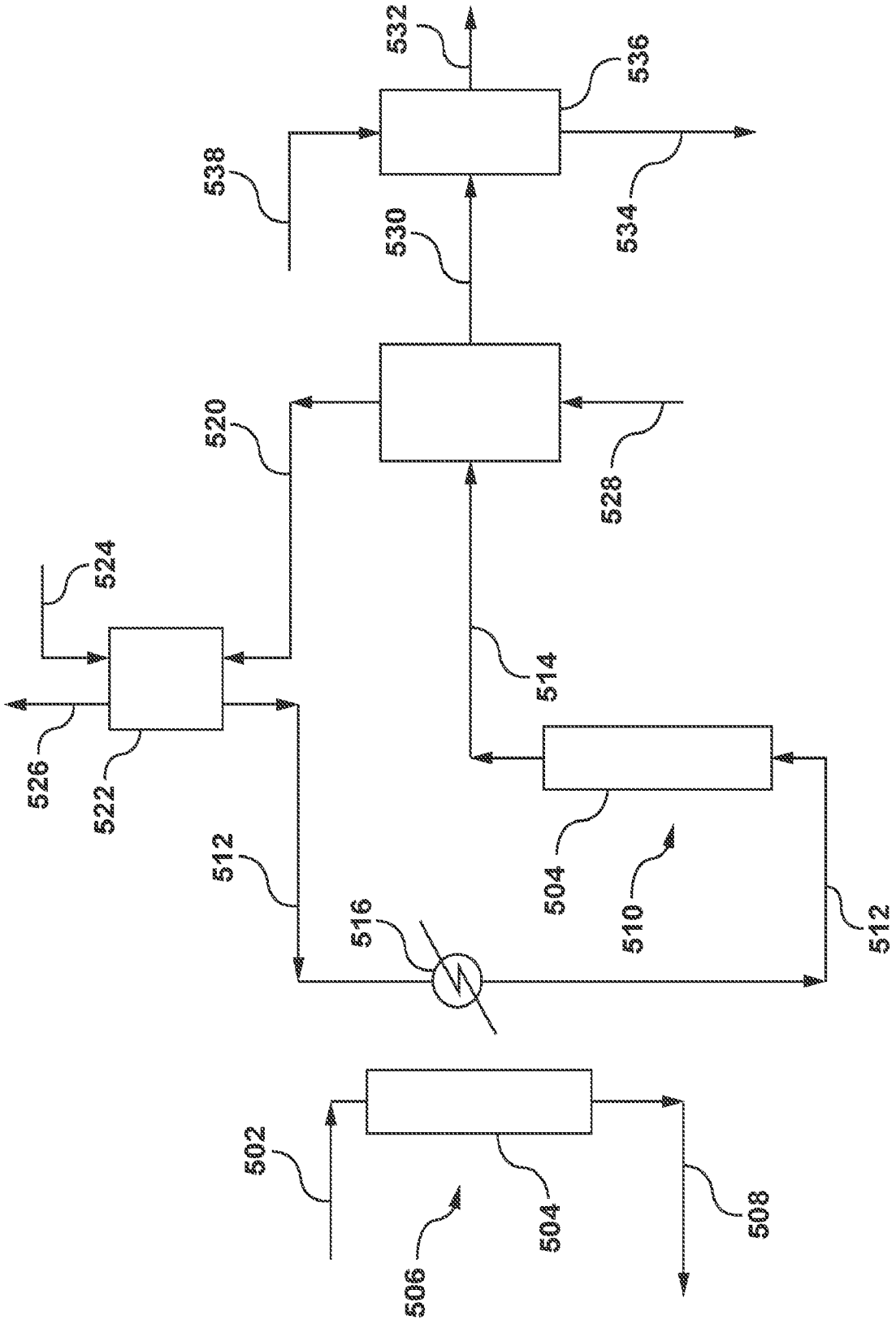

532
536
538
534
530
520
528
524
514
526
522
504
510
512
512
516
502
504
508
506

图 5

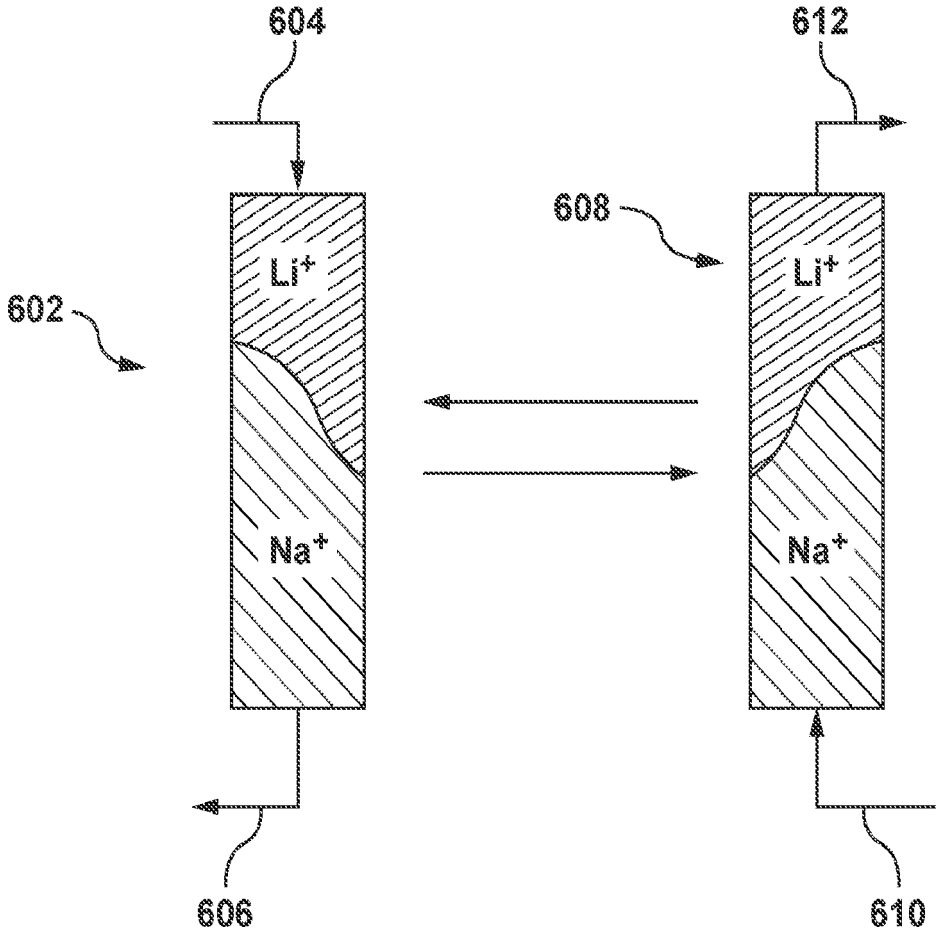


图 6

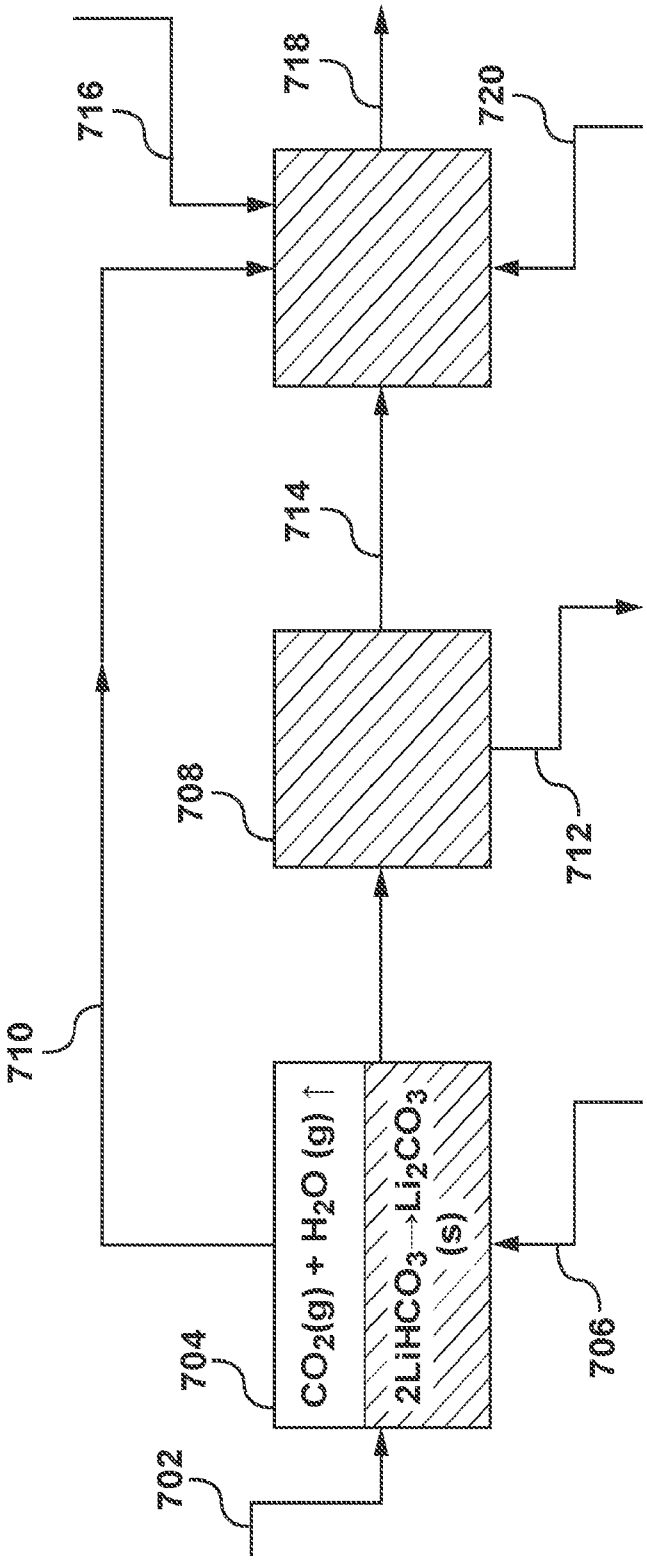

716
718
720
714
708
712
710
$CO_2(g) + H_2O(g) \uparrow$
$2LiHCO_3 \rightarrow Li_2CO_3(s)$
704
706
702

图 7

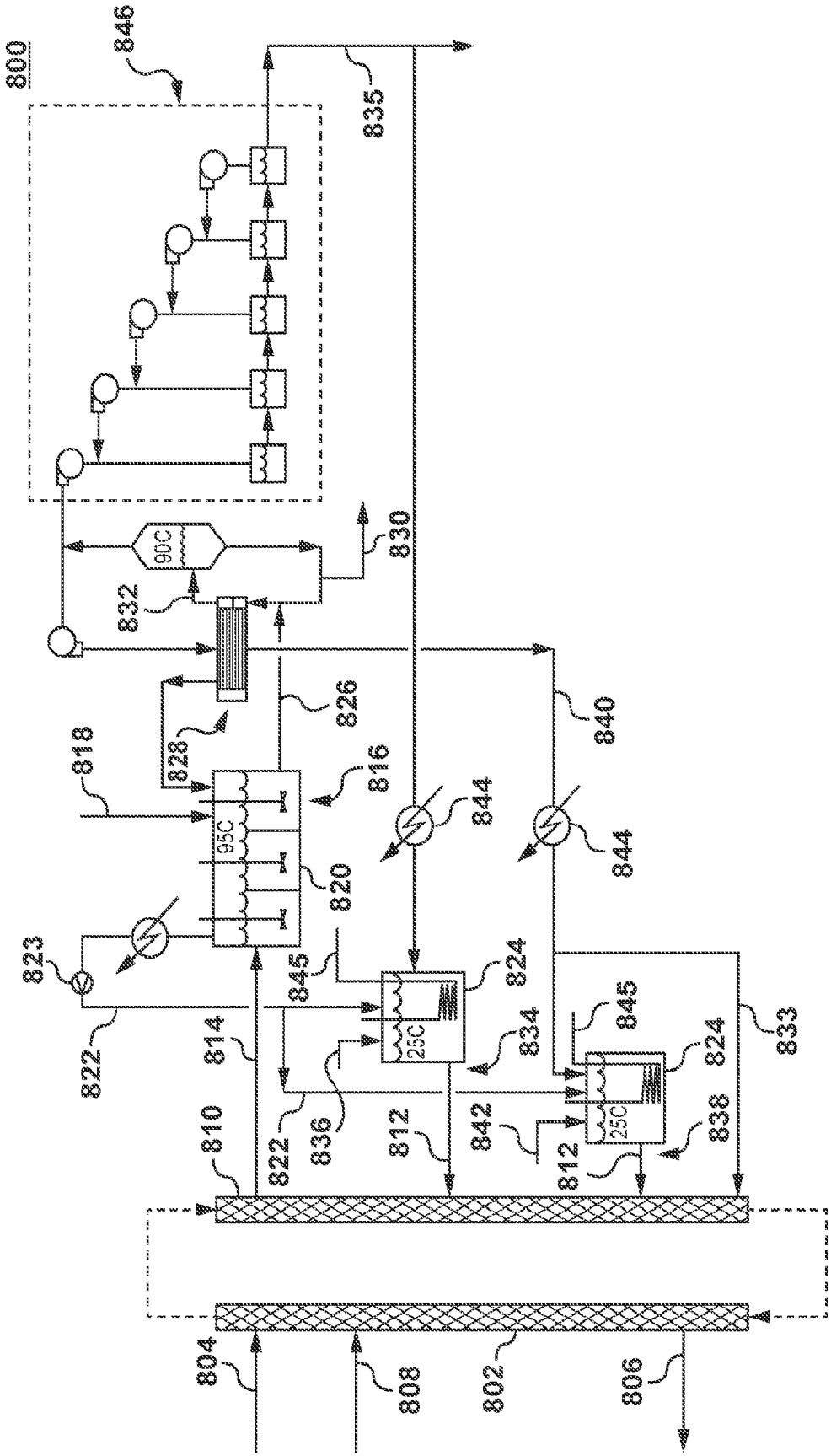

800
846
835
90C
832
830
826
828
840
818
816
95C
844
844
820
823
845
824
822
814
25C
834
845
833
824
836
822
812
842
838
810
812
804
808
802
806

图 8

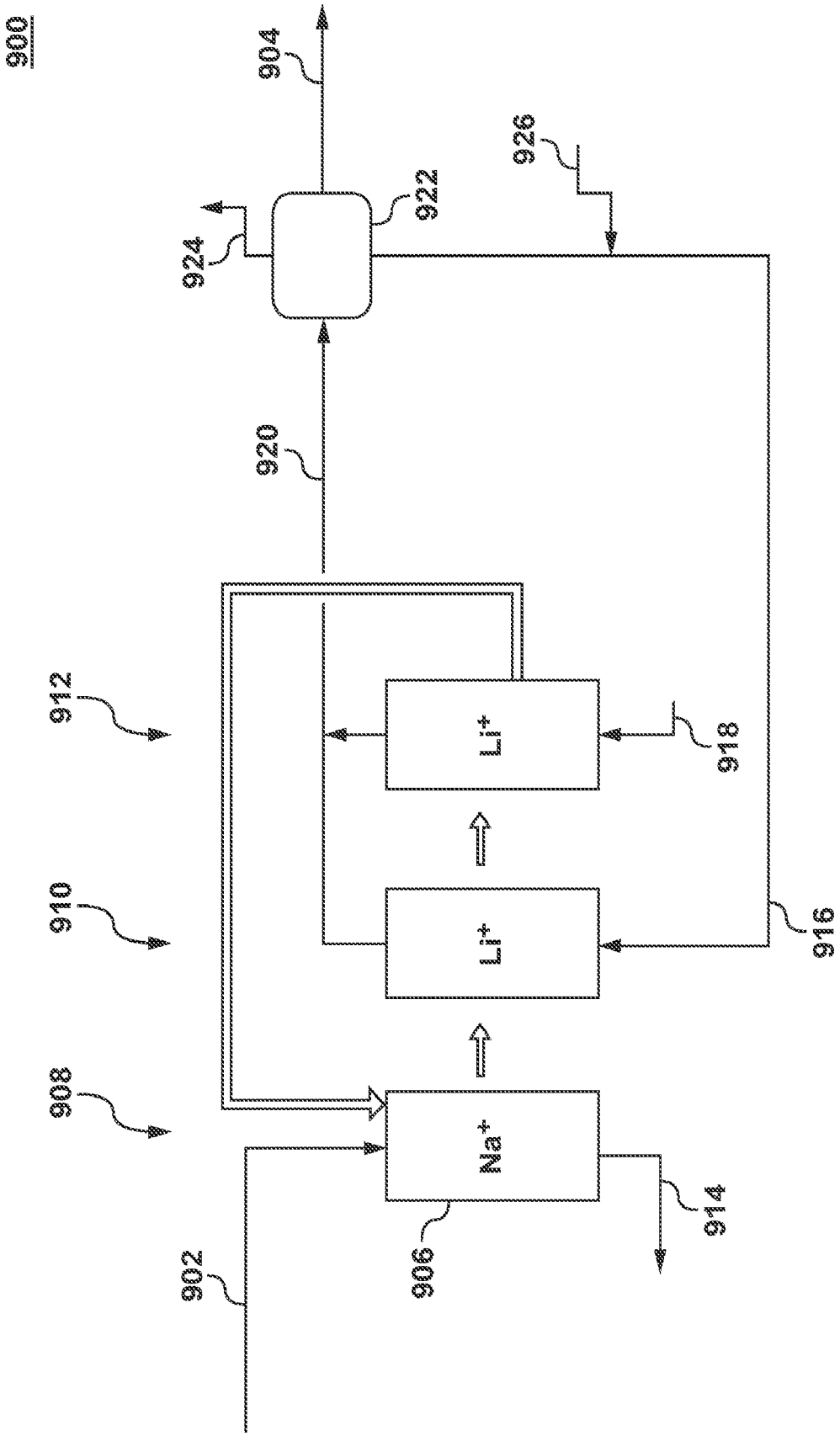


图 9

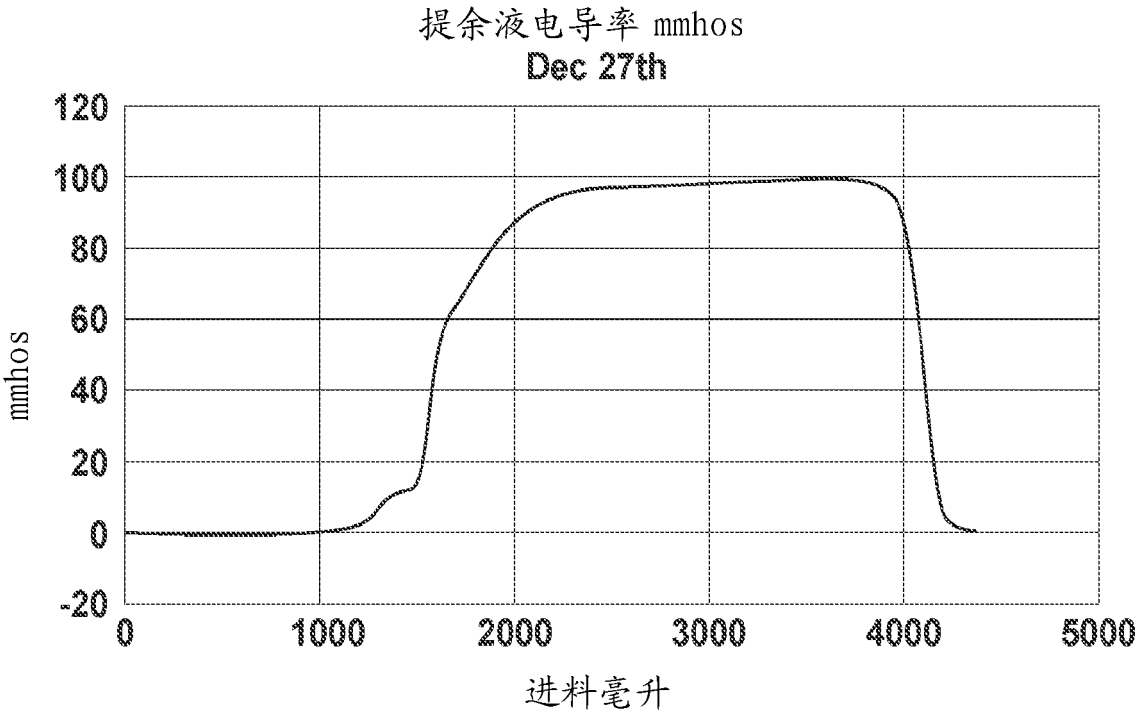

提余液电导率 mmhos
Dec 27th
120
100
80
60
40
20
0
-20
mmhos
0
1000
2000
3000
4000
5000
进料毫升

图 10A

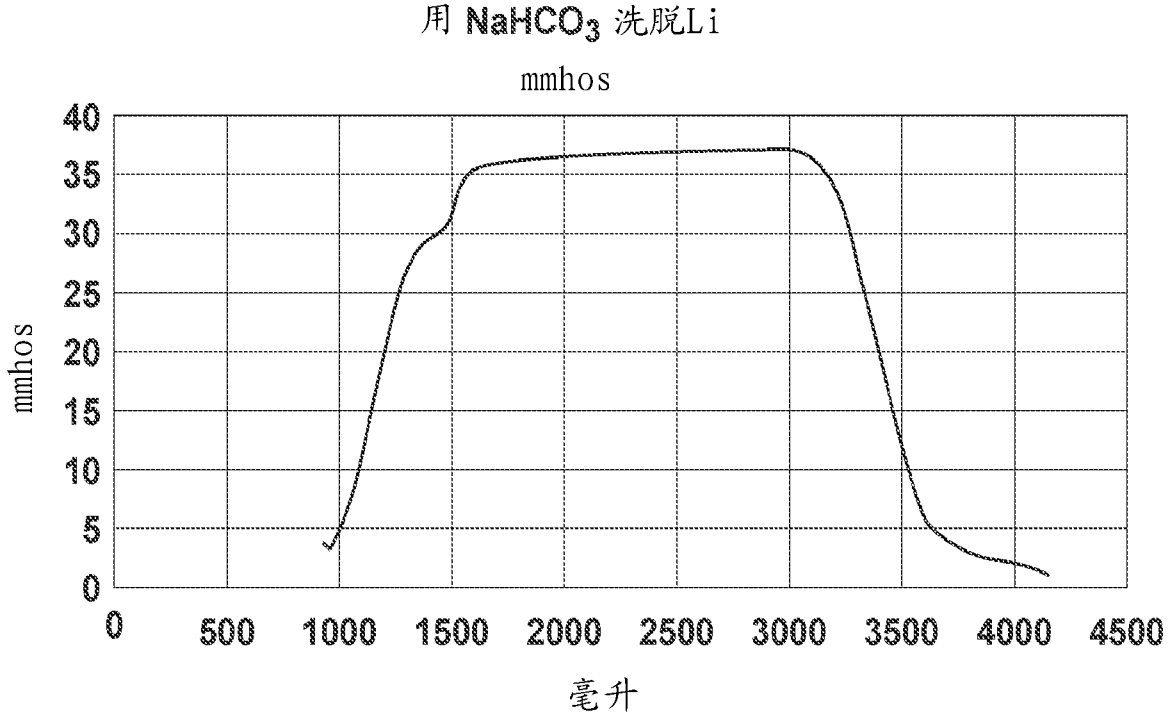

用 NaHCO3 洗脱Li
mmhos
40
35
30
25
20
15
10
5
0
mmhos
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
毫升

图 10B