

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96102714.2

[45] 授权公告日 2002 年 3 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1080140C

[22] 申请日 1996.3.1 [24] 颁证日 2002.3.6

[21] 申请号 96102714.2

[30] 优先权

[32] 1995.3.2 [33] US [31] 398623

[73] 专利权人 普莱克斯技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 F·W·利维特

[56] 参考文献

CN1087553 1994. 6. 8 B01D53/04

US4557736 1985. 12. 10 B01D53/04

US4965889 1990. 10. 23 B01D53/04

US4965889 1990. 10. 23 B01D53/04

US5152813 1992. 7. 10 B01D53/04

US5174979 1992. 12. 29 C01B33/34

审查员 王长青

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

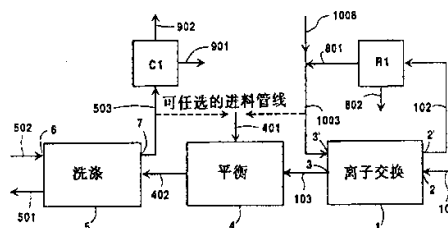
代理人 魏金玺 田舍人

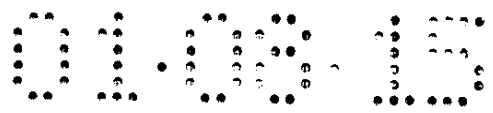
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 单程离子交换生产混合阳离子吸附剂

[57] 摘要

本发明涉及生产经过混合阳离子交换的吸附剂的改进方法;它涉及单程离子交换。将原料(未交换的)沸石用所需要的被弱吸附的和被强吸附的阳离子的组合的基本上化学计算量的和过量的溶液处理,使得所得到的沸石具有所需的混合阳离子组成,同时消耗较少量的被弱吸附的阳离子。离子交换后处理包括可任选的平衡步骤以确保得到均匀的吸附剂和可任选的洗涤步骤。





权 利 要 求 书

1. 一种生产经过混合阳离子交换的具有预定的阳离子组成的吸附剂的方法：由含有至少一种不合需要的离子的未交换过的吸附剂出发，将其用下列阳离子基本上置换所述至少一种不合需要的离子：
(i) 至少一种被所述吸附剂弱吸附的合乎需要的阳离子，和(ii) 至少一种被所述吸附剂强吸附的合乎需要的阳离子，该方法包括一步连续离子交换步骤，包括：

使包含所述未交换过的吸附剂的吸附剂流与含有基本上化学计量的所述被强吸附的阳离子和超过化学计量的所述被弱吸附的阳离子的盐水流并流接触，所述各量的组合足以能从所述未交换过的吸附剂中置换不合乎需要的阳离子；产出具有所述预定的阳离子组成的经过混合阳离子交换的吸附剂。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中所述被弱吸附的阳离子是锂。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述的吸附剂是沸石。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述的不合乎需要的阳离子选自钠、钾及其混合物；所述的被弱吸附的阳离子是锂，而所述的被强吸附的阳离子选自钙、镁、锶和其至少两种的混合物。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述经过混合阳离子交换的吸附剂是沸石产品，该方法包括下列步骤：

(a) 将含有至少一种不合需要的阳离子的未交换过的沸石引入接触器的入口中以在所述接触器中提供沸石流；

(b) 将水性进给组合物引入所述接触器的出口，以与所述沸石流通常逆流的方向运动，其中所述的进给组合物包含相对于引入所述未交换的沸石中的量为基本上化学计量的至少一种被强吸附的阳离子，和相对于引入所述未接触的沸石中的量为过量的至少一种被弱吸

附的离子，所述各量的组合足以能用所述至少一种被强吸附的阳离子和所述至少一种被弱吸附的阳离子置换所述未交换的沸石上的不合需要的离子，产生具有预定的混合阳离子组成的经过离子交换的沸石；

(c)从所述接触器的出口回收所述的经过混合阳离子交换的沸石。

说明书

单程离子交换生产混合阳离子吸附剂

本发明涉及经过阳离子交换的吸附剂的生产方法，更具体地讲，本发明涉及生产经过阳离子交换的沸石吸附剂的一步连续离子交换法。

已知有许多技术通过现有的钠和/或钾沸石的离子交换制造混合阳离子沸石例如钙-锂沸石。目前生产混合阳离子沸石的工艺需要一系列复杂并昂贵的连续的离子交换步骤，其中，“原料”（即未处理过的）沸石中的离子与其它离子交换，产生具有所需吸附剂性能的混合阳离子沸石产品。在先技术采用两种基本方法生产包含混合阳离子的离子交换材料。

在第一个方法中，将原料（未处理过的）沸石批料与含有待引入该产品沸石的 35 离子的水溶液进行交换。调节该水溶液（本领域中称作“盐水”）的离子组成，使与在该混合阳离子沸石产品中所需的离子浓度相平衡。

在第二个方法中，用快速并连续的逆流步骤代替了缓慢且效率低的分批交换步骤。在该方法中，将未处理的沸石与含有待引入产品沸石中的混合阳离子的盐水连续逆流交换。该盐水的离子组成又与该混合阳离子沸石产品中所需的离子浓度相平衡。

该在先技术方法或者需要使用额外设备并耗时的多步骤程序，或者需要大量的盐水，这要浪费有用的阳离子。该在先技术方法见 Chao 5174979 和 Milton 2882244。

本发明的目的在于提供用于生产吸附剂例如混合阳离子沸石 20 的一步离子交换法，该方法没有上述在先技术方法的一个或多个缺

点。

本发明的另一个目的是提供一种离子交换法，该方法允许将昂贵的阳离子的用量降低，并能减少在废盐水溶液中的有用阳离子的损失。

本发明的又一个目的是提供制造经过混合阳离子交换的沸石的方法，该经过混合阳离子交换的沸石与由在先技术方法制得的相比，具有改进的(更均匀的)阳离子分布。

本发明的再一个目的是提供一种阳离子交换法，与在先技术的方法相比，该方法能降低成本和操作时间。

根据下面的说明、权利要求和附图，这些目的和其它目的对本领域技术人员将更易明了。

本发明的方法在一个连续逆流离子交换的单独步骤中从可离子交换的吸附剂材料例如沸石中除去一种或多种离子，并将这些离子用两种或更多种所需离子代替。于是，基本上所有的可离子交换位点均被一种或多种不合需要的阳离子占据的“原料”沸石被转化成两种或更多种所需离子已置换大多数或基本上所有不合需要的阳离子的产品沸石。这通过在连续逆流接触器中用进给盐水离子交换来实现，所述盐水含有预定浓度的所需阳离子，其中，该盐水的离子组成与产品沸石不相平衡。该盐水含有基本上化学计算量的被较强地吸住的阳离子(一种或多种)，而被最弱地吸住的阳离子则以足以克服对于该阳离子不利的平衡和传质阻力的过量供给。

平衡步骤(和加工阶段(process stage))可任选地设置以确保在产品沸石中均匀的阳离子分布。此外，可任选地设置洗涤步骤以在平衡步骤后(或若没有平衡步骤，在交换步骤后)洗涤该沸石。

图1是说明本发明方法的流程图，包括可任选的平衡步骤和洗涤步骤。

图 2 是说明本发明的洗涤步骤的流程图。

如图 1 中所示, 本发明方法将含有一种或多种不合需要的阳离子的原料吸附剂(101)转化成含有任何所希望有的阳离子组合的产品吸附剂(501)。本发明采用与一种含有计算量的所需混合阳离子的进给盐水组合物(1003)的一步连续逆流离子交换(在接触器 1 中)。该经过离子交换的吸附剂可被平衡(在阶段 4)以达成通过该处的阳离子的均匀分布, 并可将平衡过的吸附剂洗涤(在阶段 5)以除去用过的盐水。

该离子交换操作产生含有来自该进给盐水原不合需要的阳离子和未利用的阳离子的尾盐水(102)。一个可任选的回收装置(图 1 中表示为 R1)可用于自该尾盐水(102)中回收一些未利用的特别贵的阳离子成分重新(通过液流 80i)用在该进给盐水组合物中。残余的低成本盐(802)可被废弃或用作它用。一个可任选的离子浓缩器(在图 1 中以 Cl 代表)可用于自用过过的洗涤水(503)中回收残留的有用的盐(901)。将废水(902)弃去。

下面将详细讨论本发明方法的各个步骤。

A. 离子交换

如图 1 所示, 本发明方法的第一(且仅仅是离子交换)步骤包括具有不合需要的一种阳离子或一组阳离子的原料吸附剂(101)的离子交换, 将其转化成具有一组两种或更多种合乎需要的阳离子的产品吸附剂。该步骤在移动床逆流接触器 1 中进行。原料吸附剂(101)在接触器 1 的入口 2 进入, 通过该接触器传输, 并通过该接触器的出口 3 作为经过离子交换的吸附剂 103 离开。

进给盐水组合物(1003)逆向于吸附剂(101)在盐水插入口 3' 进入该接触器中, 所述进给盐水含有计算量的至少一种被选择性较强的阳离子(例如 Ca)和至少一种被选择性不太强的阳离子(例如 Li)以提供要引入 35 原料吸附剂(101)中的所需混合阳离子。该进给盐水流过接触器并

与该吸附剂流接触，对该吸附剂进行离子交换。离子交换后，将该盐水(现所需阳离子已贫化)从该接触器的吸附剂加料端作为尾盐水(102)在盐水出口 2' 排出。

该进给盐水中的阳离子通过以不同的速率的离子交换置换该吸附剂上的阳离子，所述速率取决于该吸附剂束缚特定离子的亲合力。在该进给盐水中被选择性最强的阳离子(例如 Ca)在或者靠近该进给盐水(1003)的进入端 3' 处被迅速吸附进入该吸附剂颗粒中。若这些被选择性较强的阳离子到该沸石离开该接触器时已经以基本上化学计算的量存在，则该被较强地吸住的阳离子将置换适当比例的被选择性不太强的阳离子(例如 Li)，使得在 3 从该接触器排出的经过离子交换的吸附剂具有合格的总阳离子组成。(“基本上化学计算的”指足以满足略多于补偿该阳离子的损失的所需沸石的组成需要的阳离子的量。)已与正在排出的吸附剂接触过的进给盐水将比较快地在阶段 1 中耗尽该被选择性较强的阳离子，于是将基本上只含有被选择性不太强的阳离子(例如 Li 以及不合需要的阳离子(例如 Na))。通过在该盐水中以远远超过化学计量和平衡的量提供该被不太强地吸住的阳离子，当该进给盐水流向 21 时，能达到较快的离子交换。该关键阳离子的供给量一般应能使所加的阳离子的总当量大约在该吸附剂接纳它们的总容量的 4 - 12 倍范围内，优选大约 6 - 9 倍。(应当理解的是，若有两种以上所需阳离子，则基本上化学计算量将仍然用于能被强力吸住的阳离子(一种或多种)，例如 Ca 和/或 Mg 和/或 Sr。该被不太强地吸住的阳离子例如锂将是准备过量使用的那种阳离子。)因此，被选择性不太强的阳离子被束缚在该接触器的离盐水入口处 3' 较远的某些部位的吸附剂上。

当该盐水在所有的其它离子均已被束缚在该吸附剂上之后流过接触剂时，来自进给盐水的被选择性最不强的阳离子类(例如 Li)仍留在溶液中。流向盐水出口 2' 的盐水流现在含有与进给盐水一起被输入的所

有的被选择性最不强的阳离子，外加已由原来在进给盐水中的被选择性强的阳离子从沸石流中置换的所有阳离子。在较靠近吸附剂入口 2 的接触器部分中，被选择性最不强的阳离子最后置换该原料吸附剂中被认为是不合需要的阳离子。

大部分过量的被选择性最不强的阳离子类(除去传输损耗)将仍留在该盐水流中，并同从该原料吸附剂上置换的阳离子类一起出现在尾盐水(102)中。若该被选择性最不强的阳离子类是有用的，如在是锂的情况下，可将其相当一部分回收，然后将其加至进给盐水中重新使用。在图 1 中，不合需要的离子(例如钠)在回收装置 R1 中被从该尾盐水中去除，回收的进给盐水(801)返回至该进给流中。阳离子回收可采用任何手段来实现，例如可采用分级结晶或最好是利用共同未决共同转让的美国专利申请(申请号 08/172297，1993 年 12 月 23 日申请)中所述的方法。

能经济地回收被不太强地吸住的阳离子(例如 Li)是本发明的优点之一。本发明方法的尾盐水中的被较强地吸住的阳离子(例如 Ca, Sr, Mg)是极小量的，它们的存在将干扰对被不太强地吸住的阳离子的回收能力，尤其是在用分级结晶法回收时。例如，若尾盐水中含有大量的钙(连同一般是从该原料吸附剂中被除去的离子的钠或钾或这两者)，则难于使这些离子沉淀而同时又不使氯化锂沉淀，而这是该回收法的目的物。

一般来讲，进给盐水必须提供足够量的各类阳离子以确保产品吸附剂能具有期望的离子组成。这种计算是本领域内技术人员熟知的。

在进给盐水中还必须有足够的总阳离子以置换存在于原料吸附剂中的不合需要的阳离子。在本发明中，首先假定被最弱地吸住的阳离子(“关键阳离子”)是进给盐水中唯一的阳离子，并将置换所有欲被置换的不合需要的阳离子。然后计算置换不合需要的阳离子(一种或多种)

所必需的关键阳离子的当量数，并为该关键阳离子的载荷选择性、传质阻力和不利的平衡以及对该设备的尺寸的限制(这是一个权宜之举)和传输损耗(即将会随经过离子交换的吸附剂被带出该体系的未被吸附的关键阳离子的量)留有过量的余地。于是得出该化学计算量的倍数。然后将该数用于所有在进给盐水中的实际阳离子。于是被较强地吸住的阳离子将以基本上足以满足该预定(目标)经过交换的吸附剂组成需要的化学计量的量来使用(允许少量损耗，因为仅较少量的被强力吸住的阳离子不被吸附而会被“遗失”在该晶体中或在该吸附剂的孔隙中或在离开该离子交换步骤的吸附剂的颗粒间隙中)。

因此，本发明的优点在于：基本上化学计算量的被强力吸住的阳离子减少了所需的关键阳离子超过化学计量的过量。

在上述考虑范围内，关键阳离子超过化学计量的过量随具体情况变动。该过量还可以随离子交换效率和接触器的大小和 5 吸附剂对关键阳离子的相对选择性而变动。所有这些均是设计上的考虑，是本领域技术人员按照本文公开的内容可立即考虑到的。

重要的是本发明人认识到了在进给盐水中被强力吸住的阳离子(一种或多种)需以基本上化学计算的量来使用。这使得减少进给盐水中被强力吸住的阳离子(一种或多种)的量和避免尾盐水被该被强力吸住的阳离子(一种或多种)污染成为可能。这允许使用相对多的过量的关键阳离子，且不会浪费关键阳离子，因为此后可将其在回收区回收。

由本发明人完成的另一项工作是，用(基本上化学计算)量的能被较强地吸住的阳离子(一种或多种)可减少进给盐水中关键阳离子的过量，这样在不损害该离子交换法的总效率的情况下节约了关键阳离子。此项节约不包括在回收区对该关键阳离子的任何回收。

许多经过离子交换的吸附剂产品(即含有多种经过交换的离子或离子组合的产品)可用本发明方法生产。在每种情况下，首先计算进给

盐水中所用的阳离子的总量，若关键阳离子是唯一的待交换的关键阳离子，使所述总量等于确保去除原料吸附剂的不合需要的阳离子所必需的该关键阳离子的量。然后调节进给盐水中其它阳离子类的量以确保各离子在产品吸附剂中刚好足够(化学计算量加损耗)。计算的阳离子的总量与非关键阳离子的基本上化学计算量的总数之差是关键阳离子的用量(因此其用量大大过量)。

加至进给盐水中可吸附离子的量还可能受该盐水溶液的 pH 影响，这可以根据需要来调节，以防止离子盐的沉淀并提供最佳的离子扩散条件。例如，根据需要和本领域熟知的方法，使用较低的 pH 防止碳酸盐(例如碳酸钙、镁或锂)的沉淀；使用较高的 pH 防止硅酸盐的沉淀。

本发明方法可用于制备任何经过阳离子交换的材料，包括 X 型沸石，其它沸石(例如 A 型沸石、Y 型沸石、丝光沸石、斜发沸石、毛沸石等，但不限于这些)，离子交换树脂，或其它材料。用于制造混合阳离子沸石产品的阳离子包括锂、钙、镁、锶、钡、银、铜及其它阳离子。但不限于这些。该方法一般用于制造具有阳离子的混合物例如钙-锂或钙-镁-锂(基于可交换的离子含量计，含有 5 - 95 % 锂，最好是 50 - 95 % 锂)的 X 型沸石。该未交换的吸附剂可含有碱金属离子，一般是钠或钾或其组合。该经过交换的吸附剂的不合需要离子(一种或多种)的含量最好不超过 3 %。

本发明方法还能通过采用下列方法用于制造经过混合阴离子交换的材料：使用含有计算量的具有所需阴离子的盐的混合物的进给盐水，采用具有诸如对本领域技术人员将是显而易见的变更的上面概述的相同的原理和设计上的考虑。此外，本领域技术人员将利用有关阴离子交换平衡、阴离子扩散率和阴离子传质速率的数据，它们可从出版的文献中获知和/或用公知的方法来测得。

本发明可以采用适宜于液-固接触的任何连续逆流接触器。最好是装有混合设备以实现充分混合的连续逆流接触器。一些实例是层叠式移动床接触器(trayed moving-bed contactor)例如用于回收铀的 Bureau of Mines 法中所用的接触器, 真活塞式流动移动床, 使用螺旋运输器运输固体的卧式接触器, 装有搅拌浆的接触器和一些模拟移动床。这样的设备在例如 Haas, P. A. Separat. Sci. & Tech. 28: 1579 - 1594, 1993 中已有披露。

使用本发明可以包括或不包括阳离子(或阴离子)的回收, 并可包括或不包括平衡。

B. 平衡

由于原料吸附剂对被较强地吸住的离子例如钙的亲合力大的结果, 离开接触器的吸附剂产品可能需要在图 1 所示的平衡区 4 进行平衡。在进给盐水(1003)进入接触器(在 31)并与吸附剂接触的地方, 被较强地吸住的离子的离子交换速率非常快。当吸附剂是球状或其它比较大的颗粒时, 这些颗粒的外壳迅速吸附住几乎所有的能被较强地吸住的离子。这些颗粒在其表面吸住几乎所有该被吸附的离子, 而比较起来, 很少的被紧吸着的离子到达该颗粒芯中。还有, 一些颗粒还可以吸附过量的能被较强地吸住的离子, 给其它颗粒留下较少。若将由接触器出口回收的吸附剂颗粒立即用水或非常稀的盐水洗涤, 则离子的扩散减慢并可能几乎停止。

为确保不仅使离子扩散通过这些颗粒的整体而且使它们在这些颗粒中同等分布, 可在接触器的下游并在洗涤区 5 前设置一个平衡区 4, 如图 1 所示。35 经过离子交换的吸附剂颗粒(103)与另外的盐水在平衡区 4 连续接触后, 当离子扩散遍及各颗粒时, 该颗粒平衡。

在平衡区 4 中, 吸附剂颗粒(103)被保持与平衡溶液静态接触。平衡溶液不流动通过平衡区, 但仅使其与通过的颗粒保持即时接触。平

衡溶液最初可由含有待扩散进入这些颗粒中的离子(例如组成与进给盐水相同的盐水)(见图 1 的虚线和液流 401)构成;平衡操作开始后,平衡区中的液体将与进入的经过离子交换的吸附剂颗粒平衡。优选的做法是:在平衡步骤进行期间不扰动平衡溶液(例如在该阶段中最好不加水或另外的盐水),而且重要的是该平衡溶液除了该进给盐水之外不含其它的离子(尽管它可以含比该进给盐水更浓的盐水)。可将平衡溶液加热至例如 90 °C 以加快平衡的进程。

平衡时间可宽范围变动,取决于诸如下述的那样的系统变量:离子由进给盐水组合物进入吸附剂颗粒中的扩散速率,离子由吸附剂进入该进给盐水中的扩散速率,和离子在接触器中与吸附剂的混合程度。平衡时间还取决于吸附剂颗粒的大小和孔隙率。最后,平衡时间取决于在吸附剂颗粒中需要离子浓度达到如何的接近于均匀的程度,并且这些颗粒必须与平衡溶液保持接触足够的时间以达到该离子浓度的水平。例如,若在接触器中进行充分混合,所有的吸附剂颗粒均同样地受到进给盐水组合物中的离子的作用,平衡仅需要来让这些离子、特别是被较强地吸住的阳离子进一步扩散进入这些颗粒中。若在接触器中混合不充分,则需要较多时间以确保不同的颗粒承受几乎相同的离子比例。

一般来讲,平衡时间大约与颗粒大小的平方成正比,而大约与所涉及的离子的扩散率成反比。对于用本发明方法制造的大多数混合阳离子沸石来说,平衡时间一般在大约 1 - 6 小时范围内。

例如,为使钙和锂离子在 8×12 (标准筛大小)X 型沸石珠(含 90 % Li 和 9 % Ca)中于接近 100 °C 的温度达到基本均匀的扩散,需要至少约 2 小时的平衡时间。为进一步改善离子分布的均匀性,最好平衡 5 小时。对于较低温度或离子浓度较低的平衡盐水,需要较多的时间。在吸附剂中的离子扩散率可由在溶液中的离子扩散率乘以颗粒孔隙率

并除以颗粒曲率来估计。曲率是平均实际扩散程长度与理论最小扩散程长度之比。对于球形颗粒而言，该最小长度扩散程会沿着颗粒半径。实际扩散程将成曲线并迂回，因此应具有较长的长度。

平衡过的沸石 402 可任选地被洗涤，如图 1 中所示，说明如下。

C. 洗涤

本发明方法的洗涤步骤在图 1 所示的系统中在洗涤区 5 中进行，该步骤由(可任选地平衡过的)吸附剂中去除不需要的盐。洗涤水(502)进入洗涤区的出口 6，而用过的洗涤水在入口 7 离开。

该洗涤步骤可任选地被设置成 2 - 阶段洗涤，如图 2 所示。平衡过的沸石(402)(来自图 1 中的平衡区 4)进入第一洗涤阶段 28 的入口 29，在这里将其用来自第二洗涤阶段 22 进到入口 201 的部分用过的洗涤水 201 洗涤以除去大部分溶解的盐。部分洗涤的吸附剂 202 通过出口 20 离开第一洗涤阶段 28 并通入第二洗涤阶段 22 的入口 21，在第二洗涤阶段 22，该吸附剂被用新鲜洗涤水 502 进行最终洗涤以除去最后的溶解的盐。然后，经充分洗涤的吸附剂 501 作为产品吸附剂通过出口 23 离开第二洗涤区 22。

大流量(例如，该吸附剂材料中夹带的液体的量的大约 10 - 100 倍)的新鲜洗涤水通过入口 24 进入第二洗涤区 22，以将盐从该沸石中彻底洗出。因此，自第二洗涤区 22 通过出口 211 排出的部分用过的洗涤水流 201 含有少量离子盐，例如氯化钙或氯化锂(例如为进给盐水中这些离子的浓度的大约 1/10 至大约 1/100)。一部分来自第二洗涤区的用过的洗涤水流 111 可以废弃或者在浓缩阶段 C1 对其进行离子浓缩(例如通过蒸发水或使盐沉淀)以回收任何有用的离子。

小流量(例如，该吸附剂材料中夹带的液体的量的大约 1 至 1.5 倍，所述液体还包括含在该吸附剂结晶中的液体和含在该颗粒孔隙和颗粒间隙的液体)的洗涤水流 201 通过第一洗涤区 28 以轻度洗掉该吸附剂中

的大部分盐，而不将该盐稀释太多。由第一洗涤区 28 通过出口 7 排出的用过的洗涤水 503 含有残余的离子盐，总盐浓度与供至接触器的进给盐水的一样高或几乎一样高(例如 60 - 100 %)。可将来自第一洗涤区的用过的洗涤水任选地混入供至接触器的进给盐水中以节约有用的盐。

下面用具体的实施例进一步举例说明本发明，这些实施例无意限制本发明的范围。

实施例 1

在此实施例中制备以 85:15 的当量比含有锂和钙(和不高于 5 % 的钠，一般 1 - 3 % 钠)的含锂混合阳离子 X 型沸石。若化学计算量的两种阳离子均被使用，需将钠 X 型沸石用保持在大约 100 °C 的总盐浓度为 1.7 当量/升的进给盐水处理。

钠和钙的被选择性均强于锂。钠的被选择性大约比锂的强 5 倍。因此，若在该进给盐水组合物中无钙，则需要至少 5 倍化学计算的离子交换量的氯化锂来克服不利的锂钠交换。(在上句中，化学计算量指用锂离子恰好置换每一个未处理的沸石阳离子的量，就象该沸石是 100 % 地与锂交换离子。)为制造单一阳离子(特别是锂)交换的沸石，最好是通常使用大约 8 倍化学计算量的被吸附性不太强的离子以确保在实际尺寸的接触器中进行令人满意的锂钠交换。

在用本发明方法生产混合阳离子沸石的情况下，每当量沸石需要 8 当量总(非锂)盐或 $8/1.7 = 4.9$ 升总进给盐水。也就是说，生产混合 Li/Ca 阳离子交换过的沸石所需的过量锂被所用的其它阳离子所减少，这使得本发明由于降低了体系中的锂的量而具有显著的优点。该总离子量包括足够的锂，以确保在接触器中的适当位置将有足够的锂离子以驱除几乎所有的钠离子并将其用锂阳离子置换。该置换发生在接触器中

离沸石入口(图 1 中的 2)较近的部位。

在进给盐水组合物中还加入钙离子以提供在产品沸石中所需的量(化学计算量)并考虑预计的耗损。一些钙离子未能进入沸石中,而丢失在尾盐水中。然而钙离子的这种损耗是非常少的,因为与锂相比,沸石对钙的选择性强。几乎所有的该钙离子均迅速地置换掉接触器的沸石出口(图 1 中的 3)附近的沸石流中的锂。解吸附的锂由逆流流过接触器的盐水流携带,因而可以用来帮助置换原料沸石中的钠阳离子。

因为在进给盐水组合物中仅需要足够的氯化钙与产品沸石中所需的量相匹配,该所需的量为:每当量沸石 0.15 当量钙,或者每当量进给盐水中的总盐 $0.15/8 = 0.01875$ 当量钙。

因此,基本上为化学计算量的氯化钙浓度为: $1.7(\text{总盐当量/升}) \times (\text{每总盐当量 } 0.01875 \text{ Ca}^{++} \text{ 当量}) = 0.032 \text{ 钙当量/升}$,而 30 氯化锂浓度为 1.7、0.032、1.668 当量/升。

该氯化钙浓度远高于所需的 15 % 钙交换的 X 型沸石的平衡水平。平衡当量比值会小于 35 大约 0.00005 而不是 0.01875。(这些比值基于公开的平衡常数计算。若该溶液是多组分的,则基于公开的一组分和两组分平衡来评估它们,正如人们熟知的那样。)若在进给盐水中使用平衡钙浓度,则要达到可接受的离子交换水平将需要多得多的进给盐水和多得多的氯化锂。因此,出人意料的是,本发明通过在进给盐水中使用超过平衡状态的过量锂和钙能减少氯化锂的浪费。

接触器仅需要相同量的进给盐水,所述盐水具有这样的组成:即其总离子与将原料沸石转化成锂交换过的形式刚好所需的锂离子的量相同,因为来自进给盐水组合物的钙离子置换了等当量的来自该沸石的锂离子,而那些被置换的离子立即可用来在上游帮助置换钠离子。因此,本发明在进给盐水中用不太贵的钙离子代替一些锂离子。结果,该进给盐水组合物使用了较少量的昂贵的氯化锂;其差额由较便宜的

氯化钙补足。

进给盐水的 pH 可以调节,以防止钙成为氢氧化钙沉淀。在 100 °C, 氢氧化钙的溶解度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, 即 2.0×10^2 钙当量/升。为避免每升钙当量的沉淀, 应将 pH 略微下调。将 pH 由 7 降至 6.5 会将极限钙浓度增大约 10 倍; 这将溶解钙至浓度大约为 0.20, 远远超过实际水平。

尾盐水包含所有被置换的钠阳离子, 为氯化钠形式。它还含有所有过量的锂离子, 为氯化锂形式。尾盐水中的氯化钠可在可任选的 35 尾盐水回收装置(在图 1 中以 R1 表示)中被选择性地沉淀出来。然后将回收的尾盐水与补充的氯化锂和氯化钙混合(图 1 中的液流 1008), 并重新用作加至该接触器出口的新进给盐水。该操作再次采用补充氯化钙以代替一些补充氯化锂, 与上面计算的所需氯化钙和锂的量一致。另外, 进行回收和再循环, 就好象该离子交换区仅将原料沸石转化成锂交换的形式。

实施例 2

在本实施例中的原料沸石含有钾和钠两种阳离子(1 - 70 % K), 而不是实施例 1 中所用的仅含钠阳离子的沸石。钾阳离子一般被沸石吸着比钠阳离子强, 因此, 要除去它们(若所有的钾阳离子均要用锂阳离子置换), 需要较多的锂阳离子。例如, 可能需要大约 16 倍化学计算量的锂, 而不是仅仅 8 倍(在实施例 1 中), 因此, 必须是或者使用较多的进给盐水(实施例 1 中所用的双倍量), 或者在盐水中使用较高浓度的被不太强地吸住的阳离子。

为制备含有 15 当量百分率钙和 85 当量百分率锂的产品沸石, 每当量需要 16 当量总盐, 即每当量沸石 9.4 升盐水(因为该总盐水每升具有 1.7 当量总盐)。

因为该进给盐水必须提供仅够与产品沸石中所需的量相符的氯化钙，该量必须为：

每沸石的沸石当量 0.15Ca^{++} ，除以 16(存在的 K^+ 离子所需的总锂)。所得的量是每当量盐水中的总盐 0.00938 当量钙。因此，氯化钙的浓度为 $1.7(\text{每升总盐当量数}) \times (\text{每总盐当量 } 0.00938\text{Ca}^{++}\text{当量}) = 0.016$ 当量/升。氯化锂的浓度是 $1.7 \times 0.016 = 1.684$ 当量/升。

实施例 3

若产品沸石要具有下列当量百分率的阳离子类：12 % 镁、3 % 钙和 85 % 锂，则在进给盐水组合物中仍需要相同量的锂，因为镁和钙均能置换吸附剂中的锂。

若每沸石当量需要 8 当量锂阳离子，所需镁和钙阳离子的量为：

1)Mg：每当量沸石 0.12 当量镁或，

每当量盐水中的总盐 $0.12/8 = 0.015$ 当量镁。

2)Ca：每当量沸石 0.03 当量钙或，

每当量盐水中的总盐 $0.03/8 = 0.00375$ 当量钙。

尽管上面已叙述了本发明的具体的优选实施方案，但本领域技术人员应懂得，在下述的权利要求的范围内许多补充、省略和变更都是可能的。

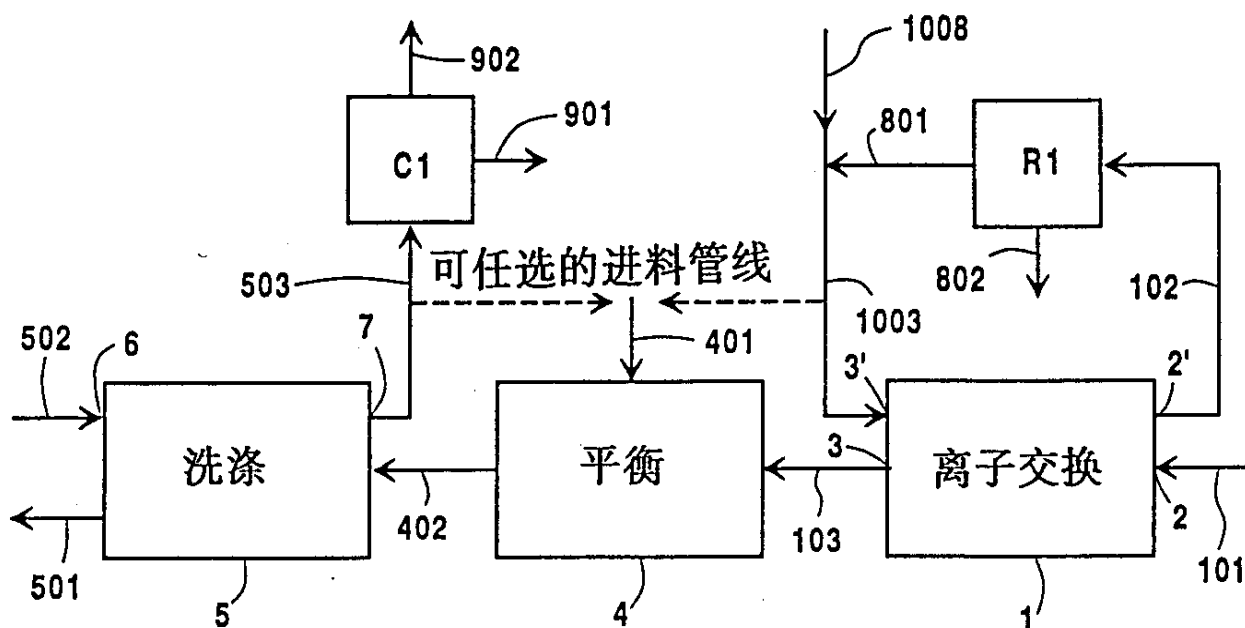


图 1

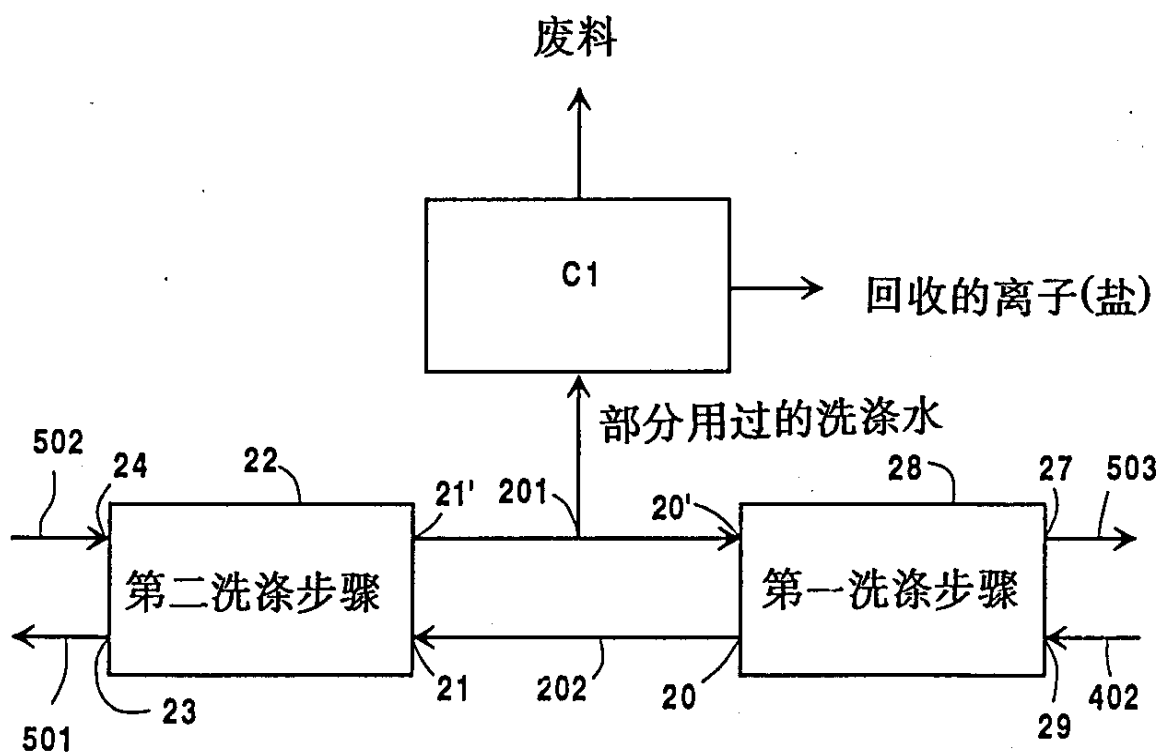


图 2