

吴昌昊,董立功,于旭东,等. 四元体系 Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 298.2 K相平衡研究[J]. 盐湖研究, 2025, 33(6): 90-96.

Wu C H, Dong L G, Yu X D, et al. Phase equilibria study of the quaternary system Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O at 298.2 K[J]. Journal of Salt Lake Research, 2025, 33(6): 90-96.

DOI: 10.3724/j.yhyj.2025017

CSTR: 32273.14.j.yhyj.2025017

四元体系 Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 298.2 K 相平衡研究

吴昌昊¹, 董立功², 于旭东^{1,3*}, 陈 帅¹, 李 琪¹, 杨游胜¹, 罗 军¹, 任思颖¹

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059; 2. 自然资源部油气资源战略研究中心, 北京 100860; 3. 天府永兴实验室, 四川 成都 610213)

摘要: 针对深藏卤水中富锂、含铵、高钙的特性, 为探究氯化物体系中铵、钙对锂的影响, 该研究采用等温溶解平衡法开展了298.2 K下四元体系 Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 及其三元子体系 Li^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 相平衡研究。研究表明: 三元体系 Li^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 298.2 K时存在3个三元共饱点、4条单变量曲线以及4个结晶相区($\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。四元体系 Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 298.2 K时包含4个四元共饱点、9条单变量曲线和6个结晶相区($\text{LiCl}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ 、 NH_4Cl 、 $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。锂铵钙共存氯化物体系中同时存在复盐 $\text{LiCl}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和固溶体 $(\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O})_{1-x}$, 增加了深藏卤水提锂的难度。

关键词: 相平衡; 溶解度; 固溶体; 复盐

中图分类号: O642.42; TS396.5

文献标志码: A

文章编号: 1008-858X(2025)06-0090-07

近年来我国新能源产业持续增长, 带动锂电产业飞速发展。据《2023年中国锂产业报告白皮书》, 2023年我国碳酸锂产量达51.79万t、氢氧化锂产量31.96万t、氯化锂产量1.75万t。目前, 我国已查明锂资源(Li_2O 计)占全球总量的16.5%, 长期依赖进口^[1,2]。不断发展的锂电产业和锂资源高度依赖进口的现状致使供需关系失衡, 因而开发利用好国内锂资源尤为重要。我国锂资源以盐湖卤水和深藏卤水等液体锂矿为主, 其中盐湖提锂已产业化开发, 国内多家企业已实现年产电池级碳酸锂3万t以上^[3-5]。相比盐湖卤水, 深藏卤水尚为潜在开发资源, 且具有埋藏深、富锂、含铵、高钙等异于盐湖卤水的特点。以川东北宣汉深藏卤水为例, Li^+ 含量达323 mg/L, 远超工业品位, 但卤水中同时存在较高含量的 NH_4^+ (816 mg/L)和 Ca^{2+} (10.88 g/L)^[6-10], 使得氯化物体系中锂的作用关系发生改变, 增加了分离提取的难度。因而, 有必要开展锂、铵、钙共存氯化物体系的固液相平衡研究, 以获取铵钙条件下锂的结晶行为及相

变规律, 从而为深藏卤水中锂的分离工艺参数及开发高效提取技术提供理论基础^[11]。

分析本文研究体系的相关子体系相平衡研究可知: 三元体系 Li^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O (273.2 K、283.2 K、323.2 K、348.2 K)中, 273.2~283.2 K时, LiCl 结晶形式为 $\text{LiCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 323.2~373.3 K时结晶形式为 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^[12-15]; CaCl_2 存在形式受共存离子和温度共同影响: 273.2~283.2 K时二元体系 CaCl_2 结晶形式为 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 锂钙共存时, LiCl 的强水合性使 CaCl_2 同时呈现 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 两种形式; 323.2~348.2 K时, CaCl_2 为 $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式; 273.2~283.2 K时存在复盐 $\text{LiCl}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^[16]。 Li^+ , NH_4^+ // Cl^- - H_2O 体系在298.2 K和323.2 K时中均存在固溶体 $(\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ ^[16,17]。 NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O ^[18-22]体系随温度变化趋于复杂, 298.2 K时为简单体系, 308.2 K、323.2 K、348.2 K时形成复盐 $2\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。综上所述, 在锂、铵、钙共存的水盐体系中, 结晶形式呈现出多样化的特征, NH_4^+ 与 Ca^{2+} 对

收稿日期: 2025-02-18; 修回日期: 2025-03-15

基金项目: 四川省科技计划项目(2023ZYD0036); 天府永兴实验室2023年度有组织科研重大项目(2023KJGG013)

作者简介: 吴昌昊(2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 相平衡与相分离技术。Email: wuchanghaoc413@126.com。

通信作者: 于旭东(1985—), 男, 博士, 教授, 主要从事相平衡与相分离技术研究。Email: xwdlyxd@126.com。

锂的结晶析出过程存在显著影响。故而,针对四元体系 Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 及其相关的三元子体系 Li^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 开展 298.2 K 下的相平衡研究,能够为锂的初步分离工作提供重要的理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验主要试剂: NH_4Cl 、 LiCl 和 CaCl_2 均为优级纯;去离子水($\kappa \leq 5.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)。实验所用仪器见表 1。

1.2 实验和分析方法

相平衡研究采用等温溶解平衡法,实验流程如图 1,连续取平衡液相组成数据相差小于 0.3%,视为体系达到平衡,静置 48 h 后进行固液分离。液相中各离子分析方法: Li^+ 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), NH_4^+ 采用离子色谱法, Cl^- 采用莫尔法, Ca^{2+} 采用 ICP-OES 联用 EDTA 容量法(体积比

仪器名称	仪器型号	生产厂家
X 射线衍射仪	ULTIMA IV X	日本理学公司
电感耦合等离子体发射光谱仪	EXPEC 6500	杭州谱育科技股份有限公司
生化培养箱	SHH-250	重庆英博实验仪器有限公司
超级恒温水浴	HZ-9613Y	常州市鸿科仪器厂
离子色谱	IC-1020	上海天美科学仪器有限公司

1:9 的正丁醇与无水乙醇作掩蔽剂,减小 Li^+ 对 Ca^{2+} 测定产生的干扰)^[23-28]。根据相对标准不确定度计算规则^[29],得到 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Ca^{2+} 的相对标准不确定度分别为 0.003 1、0.005 0、0.005 0。固相鉴定采用 X 射线粉晶衍射法(XRD)。由于复盐 $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 无标准卡片,采用文献[22-23, 30-31]报道的复盐特征峰作为参考。



图 1 相平衡实验流程图

Fig. 1 Flow chart of phase equilibrium experiment

2 实验结果与讨论

2.1 三元体系 Li^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 298.2 K 相平衡

表 2 为该三元体系 298.2 K 相平衡数据, $w(\text{B})$ ($\text{B} = \text{CaCl}_2$ 、 LiCl) 表示平衡液相及湿固相组成,并绘制了该体系 298.2 K 固液平衡相图(图 2)。由图 2 可知,298.2 K 时三元体系 Li^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 相图有 3 个三元共饱点,共饱点之间由四条单变量曲线连接,

分别对应四种复盐($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 的溶解度曲线。采用 Schreinmakers 湿渣法联合 XRD 可知:共饱点 S_1 处的固相组成为 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF-25-1090) 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF-26-1053); 共饱点 S_2 处的固相组成为 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF-25-1090) 和 $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 共饱点 S_3 处的固相组成为 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF-22-1142) 和 $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (图 3)。4 个结晶相区对应 3 个水合单盐

表2 298.2 K Li^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 三元体系固液相平衡组成

Table 2 The experimental data of phase equilibria of ternary system Li^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O at 298.2 K

编号	密度 $\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	液相组成 $w(\text{B}) \times 10^2$		湿固相组成 $w(\text{B}) \times 10^2$		平衡固相*
		$w(\text{CaCl}_2)$	$w(\text{LiCl})$	$w(\text{CaCl}_2)$	$w(\text{LiCl})$	
1, Q	1.435 1	45.18	0.00	—	—	Ant
2	1.423 7	42.47	2.59	50.00	0.01	Ant
3	1.433 8	41.03	4.74	50.27	0.23	Ant
4, S_1	1.439 3	41.68	6.46	58.48	0.41	Ant + CC4
5	1.431 1	40.84	7.46	58.36	0.20	CC4
6	1.421 0	39.43	8.61	58.69	0.56	CC4
7	1.418 5	37.96	10.3	58.78	1.02	CC4
8	1.411 8	35.38	14.22	56.88	1.84	CC4
9	1.422 0	33.54	16.69	55.66	3.17	CC4
10, S_2	1.402 9	32.63	19.09	44.13	16.48	CC4 + LCC
11	1.425 9	28.66	23.31	44.70	17.12	LCC
12	1.394 2	24.75	27.16	37.33	20.95	LCC
13	1.389 9	22.12	30.31	41.20	19.88	LCC
14, S_3	1.373 5	20.64	31.59	33.23	29.54	LCC + $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$
15	1.380 4	18.41	33.26	0.86	69.00	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$
16	1.375 1	15.89	35.32	0.54	66.58	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$
17	1.347 3	13.5	36.8	0.71	68.17	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$
18	1.332 8	10.73	38.69	0.62	68.24	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$
19	1.327 1	7.46	41.39	0.30	66.49	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$
20	1.316 8	4.07	43.75	0.13	68.24	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$
21, V	1.271 8	0.00	46.01	—	—	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

* LCC: $\text{LiCl}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; CC4: $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Ant: $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

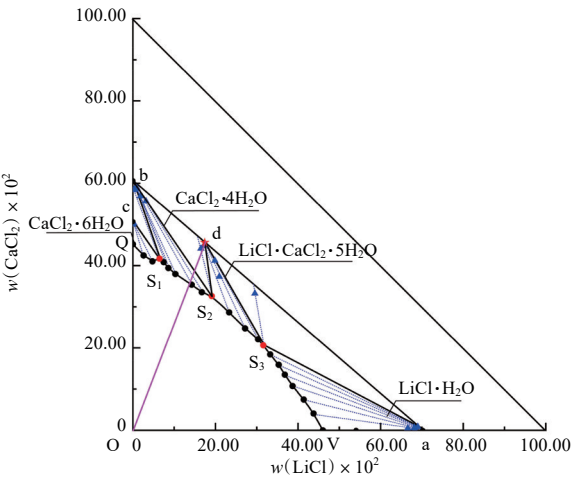


图2 三元体系 Li^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 298.2 K 相图

Fig. 2 Phase diagram of Li^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O ternary system at 298.2 K

$\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 此分布规律与水合盐结构稳定性及阳离子水合竞争效应密切相关, 结晶相区面积最大的是 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 面积最小的为 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 以及 1 个复盐 $\text{LiCl}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结晶相区, 复盐相区的存在进一步验证了 Li^+ 与 Ca^{2+} 在溶液中的特异性配位作用。

2.2 四元体系 Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 298.2 K 相平衡研究

该四元体系 298.2 K 相平衡数据列于表 3, 其中溶解度采用质量分数 $w(\text{B})$ 和耶涅克指数 (Jänecke index) $J(\text{B})$ ($\text{g}/100\text{ g salt}$) ($\text{B} = \text{LiCl}, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$) 表示, 并绘制了该体系 298.2 K 相图(图 4)。

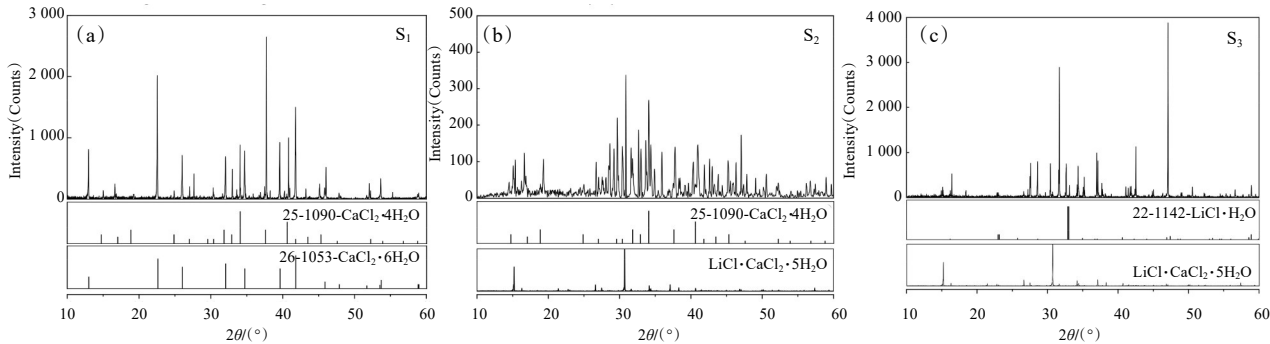


图3 共饱点(S_1 、 S_2 、 S_3)处平衡固相 XRD

Fig. 3 The XRD pattern of the invariant points (S_1 , S_2 , and S_3)

表3 Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 四元体系 298.2 K 相平衡数据Table 3 The experimental data of phase equilibria of Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O quaternary system at 298.2 K

编号	平衡固相*	密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	平衡液相组成 $w(\text{B})\times 10^2$				干盐指数 ($\text{g}/100\text{ g 盐}$) $J(\text{LiCl}) + J(\text{NH}_4\text{Cl}) + J(\text{CaCl}_2) = 100$			
			$w(\text{CaCl}_2)$	$w(\text{NH}_4\text{Cl})$	$w(\text{LiCl})$	$w(\text{H}_2\text{O})$	$J(\text{CaCl}_2)$	$J(\text{NH}_4\text{Cl})$	$J(\text{LiCl})$	$J(\text{H}_2\text{O})$
1, A	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{LNSS}$	1.258 0	0.00	2.01	44.79	53.20	0.00	4.29	95.71	113.68
2	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{LNSS}$	1.287 4	2.78	2.26	42.09	52.87	5.89	4.79	89.32	112.18
3	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{LNSS}$	1.305 7	5.29	2.22	41.66	50.83	10.75	4.52	84.73	103.38
4	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{LNSS}$	1.298 2	7.74	1.96	39.63	50.67	15.70	3.96	80.34	102.72
5	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{LNSS}$	1.317 9	9.92	1.79	38.47	49.82	19.77	3.57	76.66	99.28
6	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{LNSS}$	1.342 7	11.71	1.46	37.86	48.97	22.95	2.85	74.20	95.96
7	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{LNSS}$	1.357 7	13.73	1.34	36.59	48.34	26.58	2.59	70.83	93.57
8	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{LNSS}$	1.372 5	16.55	1.17	34.84	47.44	31.49	2.23	66.28	90.26
9	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{LNSS}$	1.388 2	19.96	1.35	31.88	46.81	37.53	2.54	59.93	88.01
10, F ₁	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{LNSS}+\text{LCC}$	1.381 7	20.64	1.53	30.01	47.82	39.55	2.93	57.52	91.64
11, B	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LNSS}$	1.229 6	0.00	4.68	34.94	60.38	0.00	11.82	88.18	152.40
12	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LNSS}$	1.242 0	1.96	4.58	35.41	58.05	4.68	10.91	84.41	138.38
13	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LNSS}$	1.254 1	3.70	4.48	34.65	57.17	8.63	10.47	80.90	133.48
14	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LNSS}$	1.267 9	5.43	4.40	33.86	56.31	12.42	10.06	77.52	128.89
15	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LNSS}$	1.280 0	7.69	4.28	32.97	55.06	17.12	9.52	73.36	122.52
16	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LNSS}$	1.300 5	10.40	4.18	32.22	53.20	22.22	8.94	68.84	113.68
17	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LNSS}$	1.313 1	12.15	4.05	31.48	52.32	25.48	8.50	66.02	109.73
18	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LNSS}$	1.332 8	14.43	3.99	30.56	51.02	29.46	8.15	62.39	104.16
19	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LNSS}$	1.349 2	16.85	3.85	29.69	49.61	33.44	7.65	58.91	98.45
20, F ₂	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LNSS}+\text{LCC}$	1.365 1	19.13	3.74	28.10	49.03	37.54	7.34	55.12	96.19
21, C	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{LCC}$	1.373 5	20.64	0.00	31.59	47.77	39.53	0.00	60.47	91.46
22	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{LCC}$	1.386 9	20.59	0.64	30.44	48.33	39.85	1.25	58.90	93.54
23, D	$\text{LCC}+\text{CC4}$	1.402 9	32.63	0.00	19.09	48.28	63.09	0.00	36.91	93.35
24	$\text{LCC}+\text{CC4}$	1.415 0	31.25	1.23	18.49	49.03	61.31	2.42	36.27	96.19
25	$\text{LCC}+\text{CC4}$	1.416 0	30.81	2.47	18.45	48.27	59.56	4.78	35.66	93.31
26, E	$\text{CC4}+\text{Ant}$	1.439 3	41.68	0.00	6.46	51.86	86.57	0.00	13.43	107.73
27	$\text{CC4}+\text{Ant}$	1.415 7	41.05	1.47	5.95	51.53	84.69	3.03	12.28	106.31
28	$\text{CC4}+\text{Ant}$	1.410 8	40.33	2.98	5.92	50.77	81.92	6.05	12.03	103.13
29	$\text{CC4}+\text{Ant}$	1.408 8	39.75	4.26	5.83	50.16	79.77	8.54	11.69	100.64
30, G	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{Ant}$	1.395 2	40.53	5.30	0.00	54.17	88.43	11.57	0.00	118.20
31	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{Ant}$	1.409 9	40.20	5.26	1.24	53.30	86.07	11.27	2.66	114.13
32	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{Ant}$	1.401 9	39.40	5.26	2.65	52.69	83.29	11.12	5.59	111.37
33	$\text{LNSS}+\text{LCC}$	1.380 7	20.36	2.44	29.67	47.53	38.81	4.65	56.54	90.59
34	$\text{LNSS}+\text{LCC}$	1.385 5	20.16	3.36	29.90	46.58	37.73	6.29	55.98	87.20
35	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LCC}$	1.379 4	21.92	3.59	26.35	48.14	42.27	6.92	50.81	92.83
36	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LCC}$	1.413 1	25.67	3.41	25.01	45.91	47.46	6.30	46.24	84.88
37	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LCC}$	1.395 2	23.99	3.52	25.91	46.58	44.90	6.60	48.50	87.20
38	$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{LCC}$	1.399 3	27.92	3.74	20.21	48.13	53.84	7.20	38.96	92.79
39, F ₃	$\text{LCC}+\text{CC4}+\text{NH}_4\text{Cl}$	1.409 2	29.20	3.61	19.54	47.65	55.78	6.89	37.33	91.02
40	$\text{CC4}+\text{NH}_4\text{Cl}$	1.406 5	36.58	4.91	8.62	49.89	73.01	9.79	17.20	99.56
41	$\text{CC4}+\text{NH}_4\text{Cl}$	1.412 0	34.48	4.43	10.96	50.13	69.14	8.89	21.97	100.52
42	$\text{CC4}+\text{NH}_4\text{Cl}$	1.415 8	33.92	3.91	13.33	48.84	66.29	7.65	26.06	95.47
43	$\text{CC4}+\text{NH}_4\text{Cl}$	1.418 8	32.85	3.67	15.79	47.69	62.80	7.02	30.18	91.17
44	$\text{CC4}+\text{NH}_4\text{Cl}$	1.428 2	32.02	3.55	17.72	46.71	60.09	6.66	33.25	87.65
45, F ₄	$\text{CC4}+\text{Ant}+\text{NH}_4\text{Cl}$	1.399 6	39.23	5.28	5.91	49.58	77.81	10.47	11.72	98.33

* LNSS: $(\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O})_{1-x}$; LCC: $\text{LiCl}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; CC4: $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Ant: $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

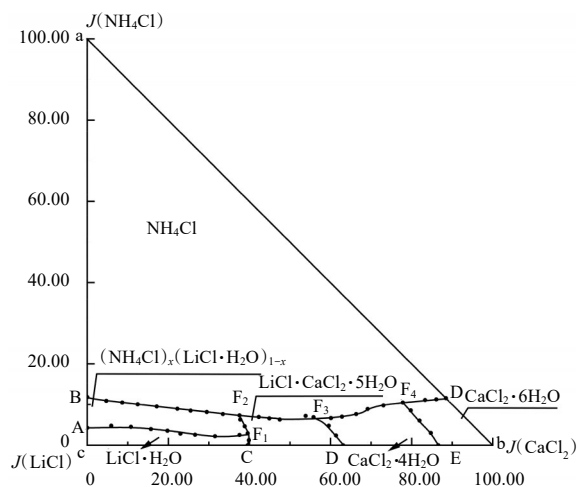


图4 四元体系 Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 298.2 K 平衡相图

Fig. 4 Equilibrium phase diagram of the quaternary Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O at 298.2 K

该相图为复杂四元体系相图,如图4所示。该四元体系有4个四元共饱点,共饱点之间由9条单变量曲线连接,每条曲线对应三相的溶解度极限;相图

中共划分出6个相区,包括1种固溶体 $[(\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl})_{1-x}]$ 、1种复盐 $(\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 、3种水合单盐 $(\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})$ 以及1种单盐 (NH_4Cl) 。借助X-ray粉晶衍射技术[图5(a~d)]对4个共饱点(F_1 、 F_2 、 F_3 、 F_4)的平衡固相进行分析,所得结果如下:共饱点 F_1 的固相构成包括 $(\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_{1-x}$ 、 $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$;对于共饱点 F_2 ,其固相组成有 $(\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_{1-x}$ 、 $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 以及 NH_4Cl 。依据固溶体的相关规则^[32,33],由于固溶体的存在,其在XRD谱图上的衍射峰会出现区别于单盐标准XRD谱图衍射峰的偏移或叠加现象,而这种特性可用于对固溶体进行鉴别,在对应的XRD谱图中能够观察到 $(\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_{1-x}$ 相对于标准卡片 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NH_4Cl)向右(左)偏移。共饱点 F_3 的固相由 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 、 $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 组成;共饱点 F_4 的固相包括 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 。在该体系的结晶相区中,各相区从大到小顺序为: $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} <$

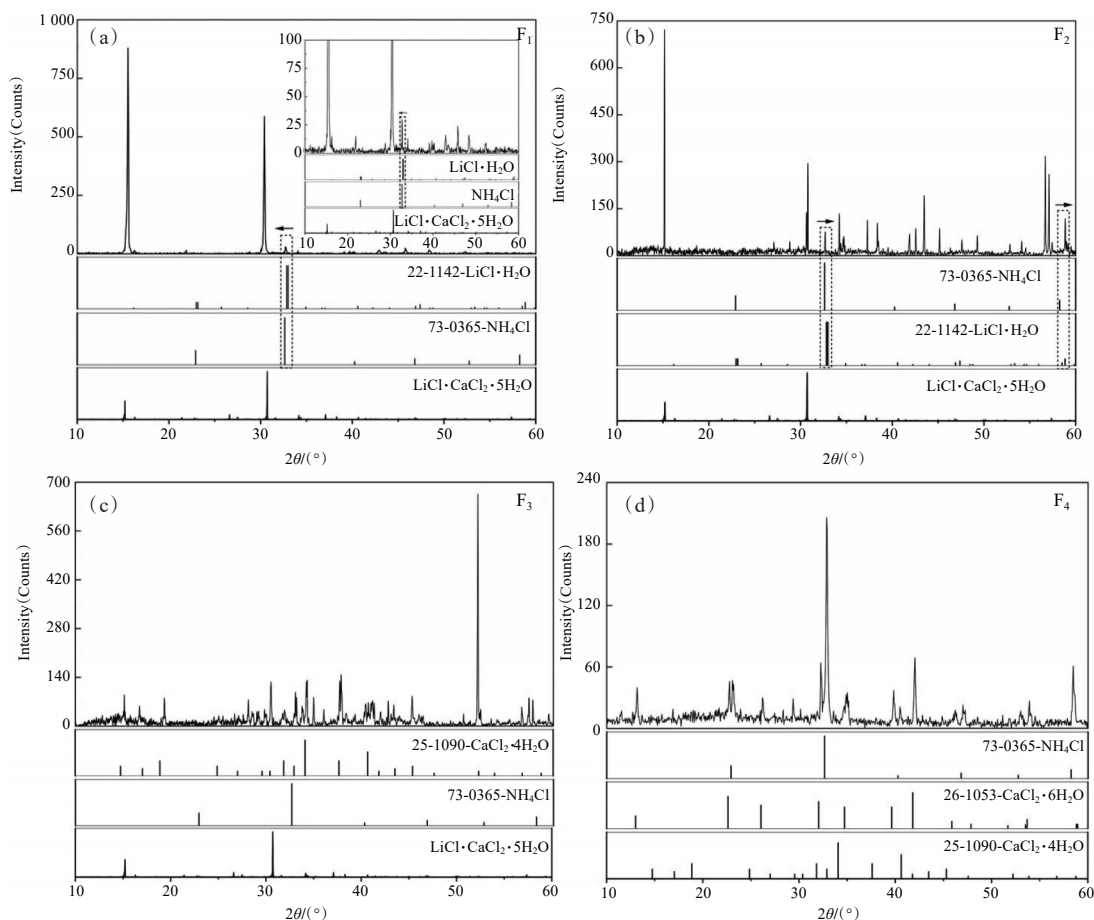


图5 四元体系 Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 在 298.2 K 下共饱点处平衡固相 XRD

Fig. 5 Equilibrium solid-phase XRD of the quaternary system Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O of the invariant points at 298.2 K

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} < \text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} < \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} < (\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_{1-x} < \text{NH}_4\text{Cl}$; 与三元体系不同的是 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结晶相区面积变为最小。其原因在于 NH_4^+ 的引入, 使得体系中大部分的 Li^+ 更倾向于与 NH_4^+ 结合, 从而更容易形成溶解度相对较小的固溶体 $(\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_{1-x}$, 而非水合盐 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

3 结 论

(1) 引入 NH_4^+ 后构成的四元体系 Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 在 298.2 K 时, 相图复杂度显著增加, 相图包含 4 个四元共饱和点和 6 个结晶相区 ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_{1-x}$ 、 NH_4Cl)。结晶区面积大小如下: $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} < \text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} < \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} < (\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_{1-x} < \text{NH}_4\text{Cl}$, 表明 NH_4^+ 对 Li^+ 影响较大。

(2) 在 298.2 K 时锂铵钙共存于氯化物体系中, 形成了固溶体 $(\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_{1-x}$ 与复盐 $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 铵钙影响了锂的赋存形态, 降低其提取利用率, 增加锂的提取难度和富集工艺的复杂性, 提高了生产锂产品的成本。

(3) 建议在后续研究工作中, 系统开展四元体系 Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O 多温相平衡研究, 以获取不同温度条件下铵钙对锂的结晶行为影响规律, 从而为优化锂离子选择性分离工艺参数及开发高效提取技术提供理论基础。

参考文献

- [1] U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2024 [R]. Virginia: U. S. Geological Survey, 2024.
- [2] 陈海霞, 严红, 孙云龙, 等. 锂资源提取技术研究进展[J]. 无机盐工业, 2024, 56(1): 9-22.
- [3] 吴泽嘉, 王蒙蒙, 高洁. 退役三元锂离子电池资源再生技术研究进展[J]. 盐湖研究, 2025, 33(2): 101-107.
- [4] 吴西顺, 成艾颖, 宋以龙, 等. 地热卤水锂资源的勘探开发及评价进展[J]. 盐湖研究, 2025, 33(3): 95-104.
- [5] 杨游胜, 姚智豪, 赵志星, 等. 富锂硫酸盐型盐湖卤水蒸发实验研究进展[J]. 无机盐工业, 2024, 56(4): 1-7.
- [6] 韩佳欢, 郑绵平, 乜贞, 等. 我国深层地下卤水钾、锂资源及其开发前景[J]. 盐湖研究, 2024, 32(2): 90-100.
- [7] 林耀庭. 四川盆地地下卤水资源优势及综合开发前景[J]. 盐湖研究, 2006, 14(4): 1-8.
- [8] 林耀庭, 姚有成, 康正华, 等. 四川宣达盐盆富钾富矿卤水地球化学特征及资源意义研究[J]. 盐湖研究, 2004, 12(1): 8-18.
- [9] 周训, 曹琴, 尹菲, 等. 四川盆地东部高褶带三叠系地层卤水和温泉的地球化学特征及成因[J]. 地质学报, 2015, 89(11): 1908-1920.
- [10] 李武, 董亚萍, 宋彭生. 盐湖卤水资源开发利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [11] 王林, 朱盈喜, 于旭东. $\text{RbCl} + \text{CsCl} + \text{PEG1000} + \text{H}_2\text{O}$ 混合溶剂体系 288.2K 相图及应用[J]. 盐湖研究, 2024, 32(5): 29-34.
- [12] Wang X, Zhao K Y, Guo Y F, *et al.* Experimental determination and thermodynamic model of solid-liquid equilibria in the ternary system ($\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) at 273.15 K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, 64(1): 249-254.
- [13] Zeng D W, Xu W F, Voigt W, *et al.* Thermodynamic study of the system ($\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) [J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2008, 40(7): 1157 - 1165.
- [14] Shewchuk V, Waisfeld M. Solubilities for the system $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K [J]. Zhurnal Organichnoi ta Farmatsevtichnoi Khimii, 1967, 12: 1065-1069.
- [15] 孟浩, 罗军, 任思颖, 等. 三元体系 $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 348.2 K 相平衡研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(6): 114-119.
- [16] 任思颖, 于旭东, 罗军, 等. 298.2 K 四元体系 Li^+ , K^+ , NH_4^+ // Cl^- - H_2O 相平衡研究[J]. 化工学报, 2022, 73(10): 4335-4344.
- [17] Ouyang H T, Zeng D W, Zhou H Y, *et al.* Solubility of the ternary system $\text{LiCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(4): 1096 - 1104.
- [18] 袁俊生, 李霞, 刘燕兰. $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系相平衡研究[J]. 化工矿物与加工, 2010, 39(6): 4 - 8.
- [19] Zhang R Z, Yang J M, Zhang L, *et al.* The phase equilibria in the $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system at 50 and 75 °C and their Pitzer model representations [J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, 88(13): 2325 - 2330.
- [20] Wang L, Yu X D, Li M L, *et al.* Phase equilibrium for the aqueous ternary systems NH_4^+ , Sr^{2+} (Ca^{2+}) // Cl^- - H_2O at $T=298$ K [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2018, 51(7): 551-555.
- [21] Yu X D, Zhao Z X, Du L, *et al.* Phase Equilibria of Aqueous Ternary Systems $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 308.2 K: Measurement and Calculation [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2022, 67(12): 3748-3756.
- [22] Li X, Yuan J S, Ji Z Y, Chen J X. Phase equilibrium of the ternary system of $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 50 °C [J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2010, 4(1): 75 - 77.
- [23] 中国国家标准化管理委员会. 工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法: GB/T 15454 - 2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [24] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [25] 中国国家标准化管理委员会. 铝及铝合金化学分析方法第 9 部分: 锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法: GB/T 20975.9 - 2020 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [26] 中国国家标准化管理委员会. 铝及铝合金化学分析方法 第 21 部分: 钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法: GB/T 20975.21 - 2020 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [27] 中国国家标准化管理委员会. 工业循环冷却水和锅炉用水中氯离子的测定 硝酸银容量法: GB/T 15453-2018 [S]. 北京: 中

- 国标准出版社, 2018.
- [28] 李红霞, 姚燕, 曾德文. 水盐体系中有干扰 Li^+ 离子存在下测定 Mg^{2+} 浓度的掩蔽法研究[J]. 盐湖研究, 2012, 20(2): 24-30.
- [29] Ellison S, Williams A. EURACHEM/CITAC guide quantifying uncertainty in analytical measurement [M], 3rd ed. London, 2011.
- [30] Li L, Yuan F, Guo Y F, *et al.* Experimental and predictive equilibrium thermodynamics of the aqueous ternary system ($\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) at $T = 288.15 \text{ K}$ [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020, 65(9): 4369-4377.
- [31] 阳海棠, 刘鹏程, 曾德文, 等. 锂光卤石 X-ray 衍射标准图谱 [J]. 盐湖研究, 2016, 24(4): 32-36.
- [32] Li Q, Yu X D, Chen N C, *et al.* Solid-liquid phase equilibria of potassium-ammonium-magnesium chloride system at 323.2 and 348.2 K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2024, 69(8): 2856-2866.
- [33] 曲懿华, 钱自强, 韩蔚田. 盐矿物鉴定手册 [M]. 北京: 地质出版社, 2010: 242-245.

Phase Equilibria Study of the Quaternary System Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O at 298.2 K

WU Changhao¹, DONG Ligong², YU Xudong^{1,3*}, CHEN Shuai¹, LI Qi¹,
YANG Yousheng¹, LUO Jun¹, REN Siying¹

(1. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059, China; 2. Strategic Research Center of Oil and Gas Resources, Ministry of Natural Resources, Beijing, 100860, China; 3. Tianfu Yongxing Laboratory, Chengdu, 610213, China.)

Abstract: This study investigates the phase equilibria of the quaternary Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O system and its ternary subsystem Li^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O at 298.2 K by using the isothermal dissolution equilibrium method, aiming to address challenges in lithium extraction from deep brines characterized by high lithium, ammonium, and calcium content. There are three invariant points, four crystallization regions ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), and four univariant curves in the Li^+ , Ca^{2+} // Cl^- - H_2O ternary system at 298.2 K. The quaternary system exhibits more complex interactions, featuring four invariant points, six crystallization regions ($\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_{1-x}$, NH_4Cl , $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), and nine univariant curves. The formation of both the double salt $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and the solid solution $(\text{NH}_4\text{Cl})_x(\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_{1-x}$ introduces substantial complexities in lithium recovery processes, as these phases alter ionic distributions and reduce lithium availability in solution. These findings provide critical insights for optimizing separation strategies in lithium extraction from multi-component brine resources.

Key words: Phase equilibria; Solubility; Solid solution; Double salt