

# 三元体系 $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 348.2 K 相平衡研究

孟浩<sup>1,3</sup>, 罗军<sup>1,3</sup>, 任思颖<sup>1,3</sup>, 陈帅<sup>2,3</sup>, 于旭东<sup>3</sup>

1. 青海盐湖工业股份有限公司, 青海 格尔木 816099;
2. 四川顺应动力电池材料有限公司, 四川 眉山 620000;
3. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059

中图分类号: O642.4; TF801 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)06-0114-06  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.06.014

**摘要** 为从深藏卤水中有效分离提取锂, 采用等温溶解平衡法开展了 348.2 K 三元体系  $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  相平衡研究, 测定了平衡液相组成及密度, 采用 Schreinemakers 湿渣法和 X 射线粉晶衍射法确定了平衡固相组成。研究发现: 348.2 K 时, 该体系为简单三元体系, 无复盐形成, 相图由 1 个三元共饱点、2 条单变量曲线和 2 个结晶相区 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 组成, 属于水合物 I 型相图。对比该三元体系 273.2 K、283.2 K、298.2 K、323.2 K、348.2 K 相图可知: 在 273.2 K 和 283.2 K 下, 体系中存在  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  四种结晶形式, 且温度升高复盐  $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  结晶相区变大, 单盐  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  结晶相区变小; 温度由 283.2 K 变化为 298.2 K 时  $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  结晶相区变大,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  结晶相区变小, 同时  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  失水变成  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 温度由 298.2 K 变化为 323.2 K 时, 氯化钙的结晶形式由  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  变为  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 复盐  $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  结晶相区消失; 温度由 323.2 K 变化为 348.2 K 时,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  结晶相区变大,  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  结晶相区变小。结果表明, 高温下锂钙离子间相互作用关系简单, 仅存在单盐结晶, 利于锂钙共存氯化物型卤水中锂的分离提取。

**关键词** 相平衡; 溶解性; 氯化锂; 水合物

## 引言

锂是推动新能源发展的重要战略资源<sup>[1]</sup>。全球锂盐生产主要来自含锂卤水和矿石两种原料, 其中含锂卤水占比 60% 以上。我国卤水型锂资源以盐湖卤水和深藏卤水为主, 盐湖卤水主要分布在青海和西藏, 深藏卤水资源主要分布在四川盆地、江汉盆地、青海柴达木盆地等区域<sup>[2]</sup>。其中, 四川盆地深藏卤水资源总量大, 多数可达工业开采品位, 潜在资源量达  $2.41 \times 10^{11} \text{ m}^3$ , 可采资源量为  $1.32 \times 10^{10} \text{ m}^3$ <sup>[3]</sup>。以川 25 井为例, 该卤水  $\text{LiCl}$  浓度达  $1972 \text{ mg/L}$ <sup>[4]</sup>, 超过卤水锂开采最低工业品位(卤水  $\text{LiCl}$  最低工业品位为  $300 \text{ mg/L}$ )<sup>[5]</sup>, 开发利用前景广阔。深藏卤水是  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  等多离子共存的复杂体系, 且深藏卤水中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度高达  $10.88 \text{ g/L}$ <sup>[4]</sup>, 可能会使离子间相互作用关系变得复杂, 易形成复盐, 影响卤水中有价离子  $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$  等的富集, 造成卤水中有价元素流失, 不利于有用组分的提取分离。水盐体系固液相平衡与相图揭示了

各离子间的相互作用关系和结晶析盐规律<sup>[6]</sup>, 开展上述复杂多离子体系相关的固液相平衡研究可为从深藏卤水中有效分离提取锂提供理论指导。

针对锂、钙体系的固液相平衡研究发现: 三元体系  $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  在 288.2~348.2 K 下均有锂光卤石 ( $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 生成,  $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  结晶区大小随温度升高呈减小的趋势<sup>[7-11]</sup>; 三元体系  $\text{LiCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  288.2~348.2 K 下共存离子  $\text{Li}^+$  的存在和温度均会影响氯化铯的结晶水数量<sup>[12-15]</sup>; 三元体系  $\text{KCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  在 278.2~308.2 K 下为简单体系, 323.2 K 和 348.2 K 时该体系中有复盐氯钾钙石 ( $\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$ ) 生成<sup>[16-17]</sup>。关于本文研究的三元体系  $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , 在 273.2~298.2 K 下该体系中均有锂钙复盐 ( $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 生成, 且此时体系中同时析出  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  两种氯化钙水合盐, 323.2 K 时该体系中仅有  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  生成<sup>[18-20]</sup>。综上, 锂、钙易与其他离子形成复盐, 且复盐是否存在、氯化钙的结晶形式受温度影响较大。为进一步获取锂钙氯化物体系多温结晶

收稿日期: 2023-10-08

作者简介: 孟浩(1988—), 男, 高级工程师, 研究方向为盐湖资源开发利用, E-mail: 394850414@qq.com。

通信作者: 于旭东(1985—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为相平衡与分离技术, E-mail: xwdlyxd@126.com。

析盐规律, 本文采用等温溶解平衡法开展了三元体系  $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  在 348.2 K 下的相平衡研究, 并将数据与已有研究数据对比绘制了多温相图, 系统分析了多温条件下锂钙共存氯化物体系中钙对锂结晶形式的影响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 去离子水 ( $\kappa \leq 5.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\text{pH} \approx 6.60$ ),  $\text{LiCl}$ (分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司),  $\text{CaCl}_2$ (分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司)。

仪器: UPT-II-20T 型超纯水机(四川优普超纯科技有限公司), PRACTUM224-ICN 型电子分析天平(Sartorius 科学仪器(北京)有限公司), HSY-C-200 型水浴恒温振荡器(常州市鸿科仪器厂), iCE-3300 型火焰原子吸收光谱仪(赛默飞世尔科技(中国)有限公司), Ultima IV 型 X-ray 粉晶衍射仪(日本理学), WAY 型阿贝折射仪(上海仪电物理光学仪器公司)。

### 1.2 实验方法

采用等温溶解平衡法开展 348.2 K 下三元体系  $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  相平衡研究。以 348.2 K 下各单盐溶解度为基础, 配制一批组成相同的初始饱和溶液(100 mL 水), 向其中梯度加入另一种盐, 形成一系列组成不同的试样。将试样置于水浴恒温振荡器(348.2 ±

0.2 K)中不断振荡以促进体系平衡。定期取 0.05 mL 试样上层清液进行折射率测定, 以相邻两次折射率测量值偏差小于 0.3% 认为体系达到平衡(平衡时间约为 20 d)。体系达平衡后, 停止振荡, 试样静置 48 h 后固液分离, 取平衡液相进行组成分析, 采用称量瓶法测定平衡液相密度; 联用 Schreinemakers 湿渣法<sup>[21]</sup>及 X-ray 粉晶衍射法(XRD)测定平衡固相组成。

### 1.3 分析方法

各离子分析方法如下:  $\text{Li}^+$ 采用火焰原子吸收光谱法(AAS)测定<sup>[22]</sup>,  $\text{Ca}^{2+}$ 采用 EDTA 容量法测定,  $\text{Cl}^-$ 采用硝酸银容量法测定<sup>[23]</sup>。平行测定三次, 取平均值为最终结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相平衡与相图

348.2 K 时三元体系  $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  的平衡固液相组成、密度列于表 1, 平衡液相及湿固相组成采用质量分数  $w(\text{B})(\text{B}=\text{LiCl}, \text{CaCl}_2)$  表示。根据表 1 数据, 并以  $w(\text{LiCl})$  为横坐标,  $w(\text{CaCl}_2)$  为纵坐标, 绘制了三元体系  $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  348.2 K 相图, 如图 1 所示。图 1 中点 a、b 分别代表  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  纯盐点, 点 O 为纯水点, 点 A、B 分别为 348.2 K 时  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$  二元子体系共饱点, 点 E 为 348.2 K 时该体系三元共饱点。

表 1 三元体系  $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  348.2 K 固液相平衡数据

Table 1 Solid-liquid phase equilibria data of the ternary system  $\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  at 348.2 K

编号	密度 $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	液相组成 $w(\text{B})/\%$		湿固相组成 $w(\text{B})/\%$		平衡固相
		$w(\text{LiCl})$	$w(\text{CaCl}_2)$	$w(\text{LiCl})$	$w(\text{CaCl}_2)$	
1, A	1.735 4	0.00	58.35	—	—	Sin
2	1.718 4	4.49	53.28	2.96	62.57	Sin
3	1.696 3	14.28	45.84	8.35	58.67	Sin
4	1.709 5	17.74	42.77	12.56	53.97	Sin
5	1.687 0	21.32	38.88	12.99	52.18	Sin
6	1.695 4	23.40	38.29	15.42	51.12	Sin
7	1.676 7	26.27	34.23	16.96	48.82	Sin
8, E	1.645 3	31.32	32.46	42.78	26.62	Sin + $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
9	1.639 6	32.58	31.63	46.36	21.37	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	1.665 5	36.59	25.11	44.65	19.51	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
11	1.660 1	39.77	21.01	47.69	16.41	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
12	1.620 0	41.39	18.46	48.27	14.67	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
13	1.585 5	43.83	13.69	48.06	11.75	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
14	1.566 0	49.17	5.71	53.77	4.33	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
15, B	1.510 3	52.45	0.00	—	—	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

注:  $u$ 和 $u_r$ 分别表示标准不确定度和相对标准不确定度。 $u(T)=0.2 \text{ K}$ ;  $u(\rho)=0.000 2 \text{ g/cm}^3$ ;  $u_r(w(\text{LiCl}))=0.005 0$ ;  $u_r(w(\text{CaCl}_2))=0.005 0$ 。Sin:  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

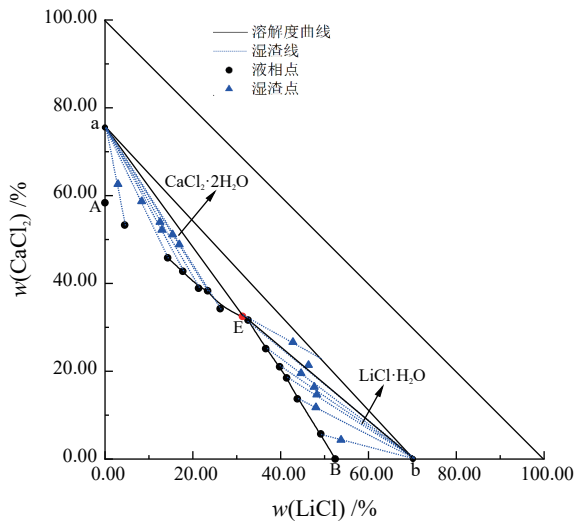


图 1 三元体系 LiCl + CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 348.2 K 固液相图  
Fig. 1 Solid-liquid phase diagram of the ternary system LiCl + CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O at 348.2 K

由表 1、图 1 可知, 三元体系 LiCl + CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 在 348.2 K 时有两种水合盐 (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、LiCl·H<sub>2</sub>O) 生成, 无复盐或固体生成, 其相图由 1 个共饱点 (E)、2 条单变量曲线 (AE、BE)、2 个结晶相区 (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、LiCl·H<sub>2</sub>O) 构成。通过 Schreinemakers 湿渣法和 X-ray 粉晶衍射法 (图 2) 对 E 处的平衡固相进行分析可知: 共饱点 E 对应的固相组成为 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 LiCl·H<sub>2</sub>O, 对应的平衡液相组成为 w(LiCl) = 31.32%, w(CaCl<sub>2</sub>) = 32.46%。2 条单变量曲线分别对应各盐的饱和和溶解度曲线: AE 为 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的溶解度曲线, BE 为 LiCl·H<sub>2</sub>O 的溶解度曲线。根据水盐体系相图中是否存在相应的无水盐溶解度曲线, 可将有水合盐生成的相图分为水合物 I 型相图和水合物 II 型相图。若水盐体系中只存在相应水合物盐的溶解度曲线, 则为水合物 I 型相图; 若水盐体系中同时存在相应水合物盐的溶解度曲线及无水盐的溶解度曲线, 则为水合物 II 型相图<sup>[24]</sup>。由图 1 可知, 在该温度条件下, LiCl 和 CaCl<sub>2</sub> 仅存在对

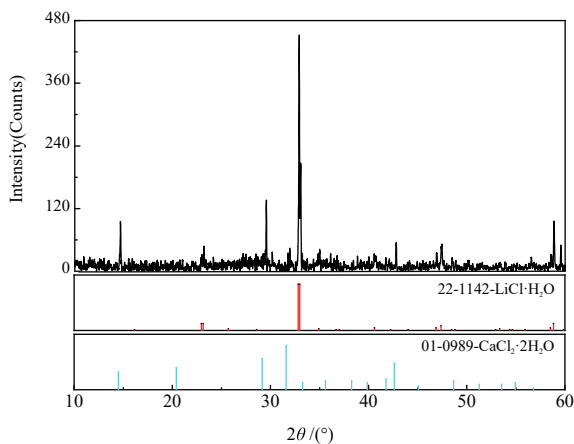


图 2 共饱点 E 处平衡固相 XRD  
Fig. 2 XRD pattern of point F (co-saturated with LiCl·H<sub>2</sub>O + CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)

应的 LiCl·H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 水合盐溶解度曲线, 没有对应的 LiCl 和 CaCl<sub>2</sub> 无水盐溶解度曲线, 故该三元体系相图属于水合物 I 型相图。

根据表 1 数据绘制了三元体系 LiCl + CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 348.2 K 时的密度-组成图 (图 3), 由图 3 可知该体系 348.2 K 时 CaCl<sub>2</sub> 饱和溶液的密度大于 LiCl 饱和溶液, 因而随着 w(LiCl) 的增加, 平衡液相的密度呈现出整体逐渐减小的趋势。

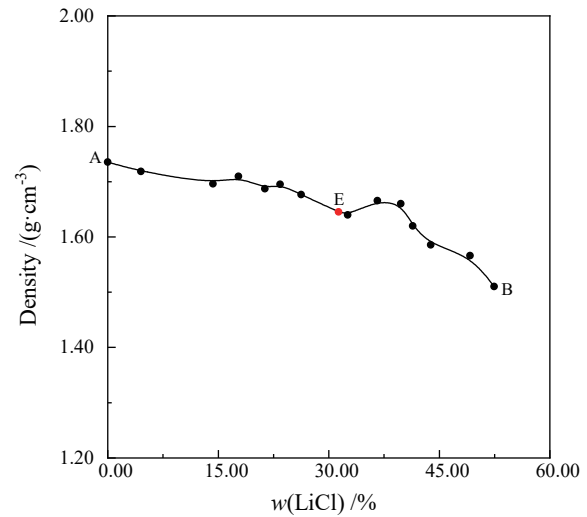


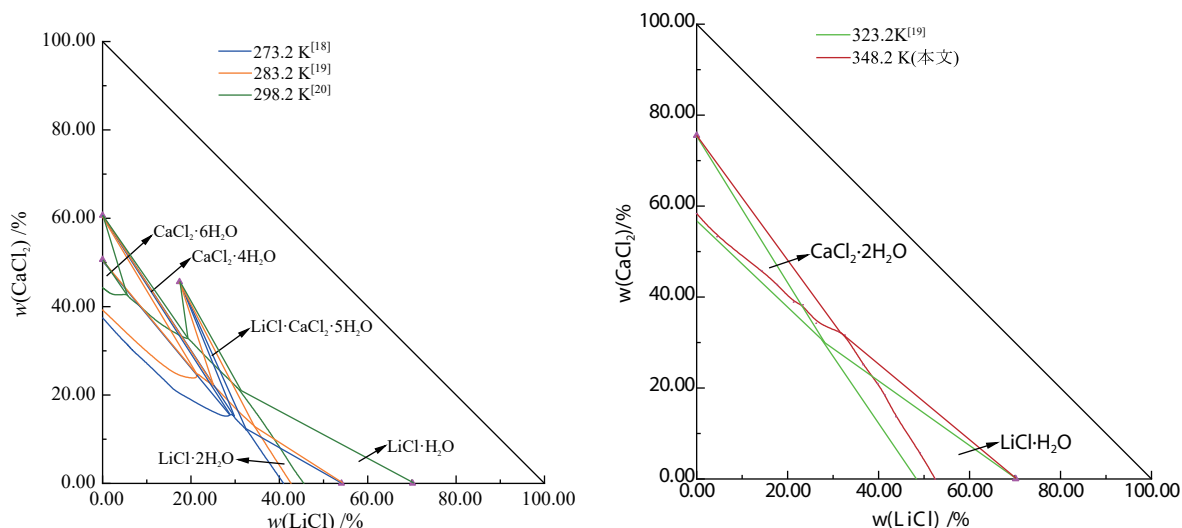
图 3 三元体系 LiCl + CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 348.2 K 时的密度-组成图  
Fig. 3 Density vs composition diagram of ternary system LiCl + CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O at 348.2 K

## 2.2 多温相图对比

将本文研究的三元体系 LiCl + CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 348.2 K 相平衡数据与前人研究数据<sup>[18-20]</sup>进行对比, 三元共饱点数据列于表 2, 并绘制对比相图 (图 4)。由图 4 可知, 温度升高对该三元体系相图构型及各盐结晶形式均产生影响: (1) 三元体系 LiCl + CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 在 273.2 K、283.2 K 和 298.2 K 时, 锂钙离子间相互作用关系复杂, 存在 CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、LiCl·CaCl<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 LiCl·2H<sub>2</sub>O/LiCl·H<sub>2</sub>O 四种结晶形式, 且温度由 273.2 K → 283.2 K 时 LiCl·CaCl<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O 结晶相区变大, CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 LiCl·2H<sub>2</sub>O 结晶相区变小, 温度由 283.2 K → 298.2 K 时 LiCl·2H<sub>2</sub>O 失水变成 LiCl·H<sub>2</sub>O, LiCl·CaCl<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 结晶相区变大, CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 结晶相区变小; (2) 随温度升高, 氯化锂的结晶水数量发生改变, 表现为 273.2 K、283.2 K 和 298.2 K 时氯化锂以 LiCl·2H<sub>2</sub>O 形式析出, 323.2 K 和 348.2 K 时氯化锂均以 LiCl·H<sub>2</sub>O 形式析出; (3) 三元体系 LiCl + CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 在 323.2 K、348.2 K 时, 锂钙离子间相互作用关系简单, 存在 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 LiCl·H<sub>2</sub>O 两种结晶形式, 且温度由 323.2 K → 348.2 K 时, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 结晶相区变大, LiCl·H<sub>2</sub>O 结晶相区变小; (4) 低温下锂钙共存氯化物体系中易形成锂钙复盐, 不利于锂的分离提取。高

表 2 三元体系  $\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  273.2 K、283.2 K、298.2 K、323.2 K、348.2 K 多温共饱点数据Table 2 Invariant points data of ternary system  $\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  at 273.2 K, 283.2 K, 323.2 K and 348.2 K

T/K	w(LiCl)/%	w(CaCl <sub>2</sub> )/%	平衡固相
273.2	28.83	15.59	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	29.75	15.21	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	32.42	12.33	$\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
283.2	21.33	24.85	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	24.97	22.28	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	34.41	12.95	$\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
298.2	5.46	42.82	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	19.43	32.81	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	31.14	20.85	$\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
323.2	28.60	30.27	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
348.2	31.32	32.46	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

图 4 三元体系  $\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  273.2 K、283.2 K、323.2 K、348.2 K 多温相图Fig. 4 Phase diagrams of ternary system  $\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  at 273.2 K, 283.2 K, 323.2 K and 348.2 K

温下锂离子间相互作用关系简单, 仅存在单盐结晶, 故应在锂钙分离工艺中考虑温度对盐类作用关系的影响。

根据已有研究可知<sup>[25]</sup>, 二元体系  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  中,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  转变到  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的温度转变点为 303.35 K,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  转变到  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的温度转变点为 316.82 K,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  转变到  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的温度转变点为 448.19 K。在 273.2 K、283.2 K 和 298.2 K 时, 存在  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  两种氯化钙水合物结晶形式, 在 323.2 K、348.2 K 时该体系中氯化钙以  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的形式析出, 即随着温度的上升,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和复盐  $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的结晶相区未发现。由此可以看出, 除受温度影响外, 氯化钙的结晶水数量还与共存的锂离子有关。

### 3 结论

采用等温溶解平衡法完成了三元体系  $\text{LiCl} +$

$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  在 348.2 K 下的相平衡研究, 绘制了固液相图及密度-组成图, 对比了该体系 273.2 K、283.2 K、323.2 K、348.2 K 相图, 所得结论如下:

(1) 三元体系  $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  在 348.2 K 时有两种水合盐 ( $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 生成, 其相图由 1 个共饱点, 2 条单变量曲线, 2 个结晶相区构成, 属于水合物 I 型相图。

(2) 温度由 273.2 K → 283.2 K 时,  $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  结晶相区变大,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  结晶相区均变小; 温度由 283.2 K → 298.2 K 时  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  失水变成  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  结晶相区变大,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  结晶相区变小; 温度由 298.2 K → 323.2 K 时, 氯化钙的结晶形式由  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  变为  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 复盐  $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  结晶形式消失; 温度由 323.2 K → 348.2 K 时,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  结晶相区变大,  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  结晶相区变小。

(3) 根据三元体系  $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  多温对比氯



化锂结晶相区变化情况,低温下锂钙共存氯化物体系中易形成锂钙复盐,不利于锂的分离提取。较高温度下锂钙离子间相互作用关系简单,仅存在单盐结晶,故应在锂钙分离工艺中考虑温度对盐类作用关系的影响。

### 参考文献:

- [1] 张亮,杨卉,柳林,等.全球提锂技术进展[J].矿产保护与利用,2020,40(5):24-31.  
ZHANG L, YANG H P, LIU L, et al. Global technology trends of lithium extraction[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(5): 24-31.
- [2] 高娟琴,王登红,王伟,等.国内外主要油(气)田水中锂提取现状及展望[J].地质学报,2019,93(6):1489-1500.  
GAO J Q, WANG D H, WANG W, et al. Current status and prospect of lithium extraction in major domestic and foreign oil(gas) field waters[J]. Acta Geologica Sinica, 2019, 93(6): 1489-1500.
- [3] 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.  
LIN Y T. Resource advantages of the underground brines of Sichuan basin and the outlook of their comprehensive exploitation[J]. Journal of Salt Lake Research, 2006, 14(4): 1-8.
- [4] 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.  
ZHOU X, CAO Q, YIN F, et al. Characteristics of the brines and hot springs in the Triassic carbonates in the high and steep fold zone of the eastern Sichuan basin[J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(11): 1908-1920.
- [5] 中华人民共和国自然资源部.矿产地质勘查规范 盐类 第2部分:现代盐湖盐类: DZ/T 012.2—2020[S].北京:中华人民共和国自然资源部.  
Ministry of Natural Resources, People's Republic of China. Specifications for salt mineral exploration—Part 2: Present saline lake mineral: DZ/T 012.2—2020[S]. Beijing: Ministry of Natural Resources, People's Republic of China.
- [6] 赵志星,姚智豪,黄琴,等.四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$  298.2 K相平衡研究[J].盐湖研究,2022,30(4):41-49.  
ZHAO Z X, YAO Z H, HUANG Q, et al. Phase equilibria of aqueous quaternary system  $\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$  at 298.2 K[J]. Journal of Salt Lake Research, 2022, 30(4): 41-49.
- [7] WANG S Q, GUO Y F, LI D C, et al. Solid-liquid phase equilibria in the ternary systems ( $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) and ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) at 288.15 K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2015, 60(3): 821-827.
- [8] 张逢星,郭志箴,陈佩珩,等.三元体系 $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  25℃时溶度和饱和溶液的物理性质研究[J].西北大学学报(自然科学版),1988,1(2):81-84.  
ZHANG F X, GUO Z J, CHEN P H, et al. A study on the ternary system  $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  at 25℃[J]. Journal of Northwest University, 1988, 1(2): 81-84.
- [9] 李亚红,宋彭生,高世扬,等.含HCl四元水盐体系溶解度预测及其在工艺上的应用:  $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系40℃溶解度预测[J].盐湖研究,2001,9(3):14-16.  
LI Y H, SONG P S, GAO S Y, et al. Prediction of solubilities in quaternary HCl-salt system and its application in chemical technology: prediction of the solubilities of  $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  system at 40℃[J]. Journal of Salt Lake Research, 2001, 9(3): 14-16.
- [10] ZHAO L R, LINGHU S Y, SANG S H, et al. Solid-liquid equilibria in the ternary systems  $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SrCl}_2-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  at 333 K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2020, 65(11): 5275-5282.
- [11] LI H X, GUO L J, ZHU F Y. Solubility phase diagram of the ternary system  $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$  at 348.15 K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2021, 66(1): 640-645.
- [12] HE C X, ZHANG H Z, SANG S H, et al. Studies on phase equilibria in ternary system  $\text{LiCl}-\text{SrCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  at 288.15 K and quaternary system  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{SrCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  at 288.15 and 323.15 K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2021, 66(9): 3386-3396.
- [13] GUO L J, SUN B, ZENG D W, et al. Isopiestic measurement and solubility evaluation of the ternary system  $\text{LiCl}-\text{SrCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2012, 57(3): 817-827.
- [14] LI X P, HE C X, GAO Y Y, et al. Studies on phase equilibria in the ternary system  $\text{LiCl}-\text{SrCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  and the quaternary system  $\text{KCl}-\text{LiCl}-\text{SrCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  at 308 K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2019, 64(9): 4077-4083.
- [15] LI H X, GUO L J. Solubility and phase diagram investigation of the ternary system  $\text{LiCl}-\text{SrCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  at 323.15 K and 348.15 K[J]. Fluid Phase Equilibria, 2020, 516: 112593.
- [16] 姚智豪,孟浩,于旭东,等.三元体系 $\text{KCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 在278.2 K及308.2 K下的稳定相平衡研究[J].矿产保护与利用,2021,41(6):112-116.  
YAO Z H, MENG H, YU X D, et al. Stable phase equilibria of ternary system  $\text{KCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  at 278.2 K and 308.2 K[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(6): 112-116.
- [17] 于旭东,李琪,陈念粗,等.三元体系 $\text{KCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  298.2、323.2及348.2 K相平衡研究及计算[J].化工学报,2023,74(8):3256-3265.  
YU X D, LI Q, CHEN N C, et al. Phase equilibria and calculation of aqueous ternary system  $\text{KCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  at 298.2, 323.2, and 348.2 K[J]. CIESC Journal, 2023, 74(8): 3256-3265.
- [18] 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 and Engineering Data, 2019, 64(1): 249-254.
- [19] 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.
- [20] 柳大纲.柳大纲科学论著选集[M].北京:科技出版社,1997:184-190.  
LIU D G. Selected works of Liu Da Gang on science[M]. Beijing: science and Technology Press, 1997: 184-190.
- [21] YU X D, YAO Z H, ZHAO Z X, et al. Phase equilibria of aqueous ternary systems  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  at 303.2 K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2023, 68(2): 474-482.
- [22] 国家市场监督管理总局,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.  
Standardization Administration of the People's Republic of China. Methods for chemical analysis of aluminium and aluminium alloys—Part 9: Determination of lithium content—Flame atomic absorption: GB/T 20975.9—2020[S]. Beijing: Standards Press of China, 2020.
- [23] 中国科学院青海盐湖研究所分析室.卤水和盐的分析方法:2版

- [M]. 北京: 科学出版社, 1988: 56-59+69-72.  
Institute of Qinghai Salt-Lake of Chinese Academy of Sciences.  
Analysis method of brine and salt[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press,  
1988: 56-59+69-72.
- [24] 成怀刚, 程芳琴. 水盐体系相分离[M]. 北京: 冶金工业出版社,  
2022.
- CHENG H G, CHENG F Q. Phase Separation of Salt-water  
System[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2022.
- [25] LI D D, ZENG D W, YIN X, et al. Phase diagrams and thermochemical  
modeling of salt lake brine systems. II.  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  systems[J]. *Calphad*, 2016, 53: 78-89.

## Phase Equilibria of Aqueous Ternary System $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 348.2 K

MENG Hao<sup>1,3</sup>, LUO Jun<sup>1,3</sup>, REN Siying<sup>1,3</sup>, CHEN Shuai<sup>2,3</sup>, YU Xudong<sup>3</sup>

1. Qinghai Salt Lake Industry Co., Ltd, Golmud 816099, China;

2. Sichuan ShunYing Power Battery Material Co., Ltd, Meishan 620000, China;

3. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

**Abstract:** To effectively separate and extract lithium from deep brine, the phase equilibria of the ternary system  $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  was determined by isothermal dissolution method at 348.2 K. The composition and density of the equilibrium liquid phase were determined. The equilibrium solid phase composition was determined by Schreinemakers wet residue method and X-ray diffraction method. It is found that at 348.2 K, the ternary system belongs to simple type system without the formation of double salts, and the phase diagram is composed of one invariant point, two univariate curves and two crystallization phase regions ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), which belongs to the hydrate type I phase diagram. By comparing the phase diagram of the ternary system at 273.2 K, 283.2 K, 298.2 K, 323.2 K and 348.2 K, it can be found that:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  exist in the system at 273.2 K and 283.2 K, and the crystallization phase region of the double salt  $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  increases with the temperature increasing, while the crystallization phase regions of the single salts  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  all decrease. When the temperature changes from 283.2 K to 298.2 K, the crystallization phase regions of  $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  increase and the crystallization phase region of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  decreases, meanwhile the crystalline phase of lithium chloride changes from  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . When the temperature changes from 298.2 K to 323.2 K, the crystalline form of calcium chloride changes from  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and the double salt  $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  disappears. When the temperature changes from 323.2 K to 348.2 K, the crystallization phase region of  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  increases and that of  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  decreases. The results show that the interaction between lithium and calcium ions is simple and there is only single salt crystal at higher temperature, which is conducive to the separation and extraction of lithium from the chloride type brine coexistence with lithium and calcium.

**Keywords:** phase equilibria; solubility; lithium chloride; hydrates

引用格式: 孟浩, 罗军, 任思颖, 陈帅, 于旭东. 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.

MENG Hao, LUO Jun, REN Siying, CHEN Shuai, YU Xudong. Phase equilibria of aqueous ternary system  $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  at 348.2 K[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(6): 114-119.