

DOI:10.12119/j.yhyj.202203004

# 三元体系 $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 333.15 K 相平衡研究

张永明<sup>1,2,3</sup>, 张志宏<sup>1,2</sup>, 崔瑞芝<sup>1,2</sup>, 李武<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;  
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**采用等温溶解平衡法研究了三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  在 333.15 K 下的相平衡关系, 测定了 333.15 K 条件下两个体系平衡溶液的溶解度, 根据溶解度数据绘制了两个三元体系的相图。研究发现: 在三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  中, 相图由两条单变曲线、一个不变点和两个结晶区组成, 平衡固相为  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 在三元体系  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  中, 相图由两个不变点、三条单变曲线和三个结晶区组成, 平衡固相分别为  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

**关键词:**盐湖卤水; 相平衡; 相图; 锂盐

中图分类号: O642.4

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2022)03-0034-08

## 前言

锂及其化合物作为当前新能源产业的主要应用物质广泛应用于电池、航天、核电等行业, 同时可以为我国实现碳达峰目标做出重要贡献。盐湖提锂与矿石提锂相比具有过程简单、原料丰富、成本较低的优势<sup>[1,2]</sup>。

青藏高原地区盐湖分布广泛, 其组成错综复杂,  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  //  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  五元水盐体系为大部分盐湖卤水中的一个子体系, 三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  又是该五元体系的子体系。多温条件下盐湖卤水体系的相平衡关系<sup>[3]</sup>、物化性质以及对应相图的研究<sup>[4]</sup>, 对于科学设计盐湖卤水资源开发工艺、盐类分离提取节点、阐明卤水体系蒸发结晶规律及条件, 具有重要的实际指导意义<sup>[5]</sup>。前期, 已有学者对三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  进行了(273.15、288.15、298.15、308.15、323.15、

348.15) K 温度范围内的稳定相平衡研究<sup>[6-14]</sup>; 对三元体系  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  进行了(288、308.15、313.15) K 温度范围内的稳定相平衡研究<sup>[15,16]</sup>。

本文研究了三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  在 333.15 K 条件下的相平衡关系。首先相平衡研究的是体系在某一实验条件下的溶解度的相互关系, 所以温度是研究相平衡的重要条件之一; 其次诸位科研工作者已经进行了三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  多个温度的相平衡研究, 但目前还没有对 333.15 K 条件下进行研究, 因此本温度下的相平衡研究, 可以补充系列温度条件下的研究, 更好的寻找其中的内在规律, 以便更加合理的设计开发工艺方案, 达到科学开发盐湖资源的目的; 最后高温条件下的相平衡研究对于以后工业化开发具有更好的借鉴意义, 一般情况下, 高温有利于加速蒸发实验进程, 对于提高生产效率, 获得更良好的经济效益提供科学依据。本文的研究工作包

收稿日期: 2021-07-21; 修回日期: 2021-08-23

基金项目: 国家自然科学基金(No. 41903051); 青海省基础研究计划项目(No. 2020-ZJ-970Q); 青海省“高端创新人才千人计划”和中科院“西部青年学者”B 类项目

作者简介: 张永明(1987-), 男, 助研, 研究方向为盐湖资源综合利用。E-mail: yming@isl.ac.cn。

通讯作者: 李武(1966-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事卤水综合利用研究。E-mail: liwu@isl.ac.cn。

括三个部分:(1)测定  $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  三元体系在 333.15 K 时平衡溶液中的溶解度;(2)确定平衡固相种类;(3)绘制两个三元体系在 333.15 K 时的等温平衡相图。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

本实验所用化学试剂均为分析纯,分别为

表 1 实验试剂  
Table 1 Laboratory reagents

试剂名称	CAS 号	生产商	纯度
$\text{LiCl}$	7447-41-8	上海阿拉丁试剂公司	AR( $\geq 99.0\%$ )
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10102-25-7	上海麦肯林试剂公司	AR( $\geq 99.0\%$ )
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	7757-82-6	上海阿拉丁试剂公司	AR( $\geq 99.0\%$ )

### 1.2 实验方法

采用等温溶解平衡法进行了两个三元体系  $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  在 333.15 K 下的稳定相平衡实验。该实验体系组分点的配制是在二元体系共饱点的基础上,按一定比例间隔逐步加入第 2 种新盐,再加入超纯水,然后将样品置入对应密封瓶中;放入恒温水浴振荡器( $333.15 \pm 0.02$ )K 中,不断振荡以达平衡;每隔 1 天取出瓶内上层清液,对其进行化学分析,若连续 3 天经分析后化学组成均无变化,则可认为该反应达到平衡状态,达到平衡时间为 5~6 天;为避免平衡时间不够,将样品统一在水浴锅中充分振荡一个星期并静置一个星期。体系平衡后,分析平衡固、液相的组成,并用 X 射线衍射分析平衡固相所属,本文中 X-射线衍射仪型号为 D8 Discover,生产厂家为 Bruker,实验操作条件为铜靶,波长 0.154 06 nm( $\text{K}\alpha 1$ ),40kV,40mA,测试角度 5~80°。

本文研究相平衡的方法为湿渣法<sup>[4]</sup>,湿渣法又叫湿固相法,即在研究水盐体系相图的过程中,当固相上带有与它平衡的液相时,即为湿固相。本方法是通过测定湿固相及其平衡液相组成后,

$\text{LiCl} \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  在 333.15 K 下,使用超纯水(电导率小于  $1.2 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,优普特实验室超纯水仪器制备)进行固、液相平衡实验和化学分析;采用梅特勒仪器有限公司标准分析天平(型号为 AL104,精度为 0.000 1 g)进行称量;平衡实验仪器采用德国优莱博公司生产的恒温振荡器,温度精度为  $\pm 0.02$  K。

将两者的图形点连成直线,纯固相点一定在这条连线上,进而确定纯固相点的位置。

具体操作:在二元体系共饱点的基础上,按一定比例间隔逐步加入第 2 种新盐,再加入超纯水,然后将样品置入对应密封瓶中;放入恒温水浴振荡器( $333.15 \pm 0.02$ )K 中,不断振荡以达平衡;每隔 1 天取出瓶内上层清液,对其进行化学分析,若连续 3 天经分析后化学组成均无变化,则可认为该反应达到平衡状态;体系平衡后,分析平衡固、液相的组成,将液相和湿固相分析结果按百分组成标于图中,依连线规则连线,得溶解度曲线;再用直线把液相组成点与所对应的湿固相点连成直线并延长,就可找出固相点,最终完成整个相图的绘制。

### 1.3 分析方法

$\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  采用的分析方法为电感耦合等离子体光谱仪分析法; $\text{Cl}^-$  含量采用硝酸银容量法测定; $\text{SO}_4^{2-}$  含量采用  $\text{BaCl}_2$  重量法<sup>[17]</sup>。其中, $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  分析误差为 0.5%; $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  分析误差为 0.3%;电感耦合等离子体光谱仪型号为 Nexion 2008。

## 2 结果与讨论

### 2.1 三元体系 $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 333.15 K 时

#### 相平衡实验结果

三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  333.15 K 时溶

表 2 三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  在 333.15 K 时相平衡数据

Table 2 Experimental results of phase equilibria in the ternary system  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  at 333.15 K

No.	Composition of liquid phase		Composition of wet residue		Equilibrium solids
	100 · $w(\text{B})$	LiCl	100 · $w(\text{B})$	LiCl	
1, A	49.5	0.00	—	—	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	49.5	0.0149	—	—	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
3, E	49.3	0.0665	68.9	3.09	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	48.6	0.0679	—	—	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5	31.3	0.169	6.12	69.1	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6	18.5	2.17	4.11	68.6	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7	14.3	5.38	3.23	70.0	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8	11.5	7.44	—	—	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
9	9.30	10.5	1.94	69.7	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	9.01	10.9	—	—	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11, B	0.00	24.7	—	—	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$u_i(\text{LiCl}) = 0.005, u_r(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 0.005; u(T) = 0.02 \text{ K}, u(p) = 0.002 \text{ MPa}.$

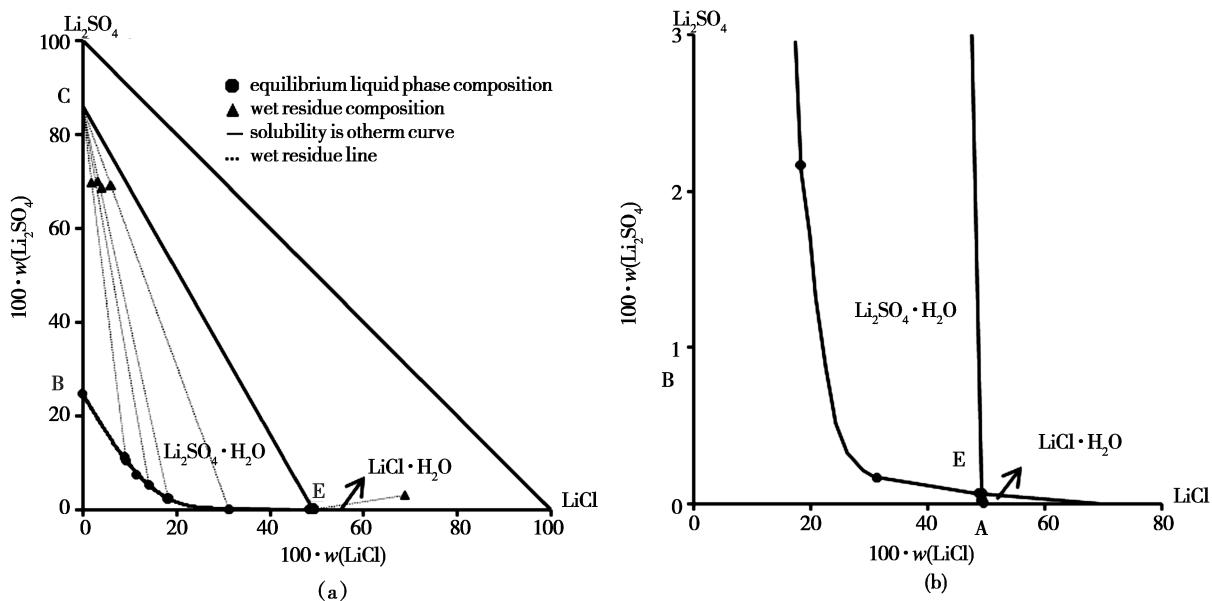


图 1 三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  在 333.15 K 时的相图(a)及局部放大图(b)

Fig. 1 Equilibrium phase diagram of the ternary system  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  at 333.15 K

解度和平衡液、固相分析结果列于表 2 中。 $w(\text{B})$  表示平衡液相组成质量分数, 根据实验所测溶解度数据绘制三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  333.15 K 条件下的等温相图, 见图 1。

由表2和图1可知,三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  在333.15 K条件下有水合物  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  生成,属于水合物I型相图。该相图由一个共饱点、两条溶解度单变量曲线和两个固相结晶区组成。两个结晶区分别为  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,其中  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  的结晶区较小,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的结晶区较大,说明  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  在该体系中有较大的溶解度;同时根据表2和图1

可见,随着  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  含量的增大,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  在该三元体系中的含量降幅很大,这就说明  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  对  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  有较强的盐析作用。AE 和 BE 为三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  在333.15 K条件下的两条单变量曲线,点E为该三元体系的共饱点,平衡固相为  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,相对应的液相质量分数分别为:  
 $w(\text{LiCl}) = 49.28\%$ ,  $w(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 0.06652\%$ 。

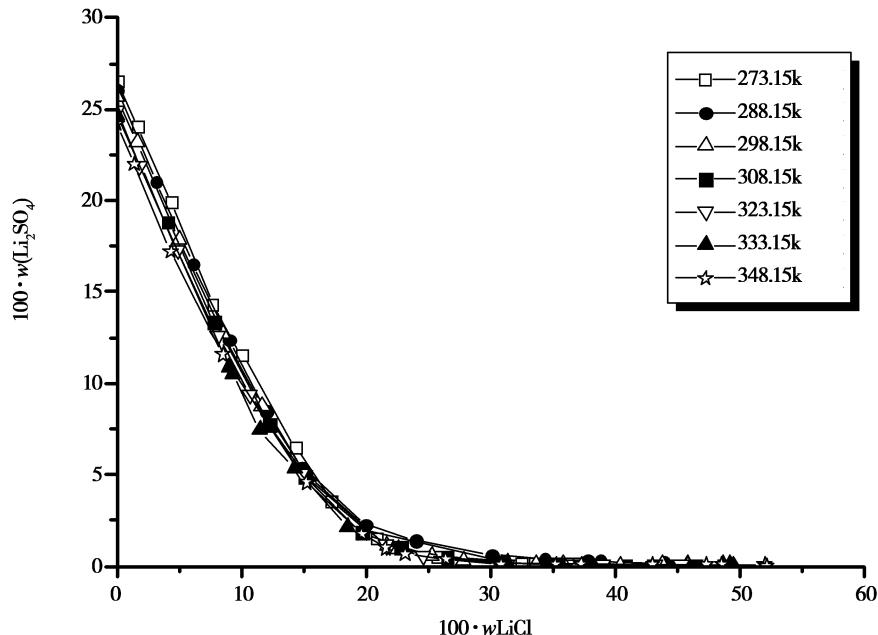


图2 三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  实验相图的比较

Fig. 2 Comparison of the experimental phase diagrams of the ( $\text{LiCl} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) system at different temperatures

根据本实验及文献资料对比显示<sup>[6-14]</sup>,三元体系  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  在(273.15、288.15、323.15、348.15、373.115、308.15)K以及本文中333.15K时都是简单体系,相图形状基本一致。

通过相图对比可以看出,随着温度的增大,溶解度曲线逐渐向原点方向移动,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  相区变大,  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  相区变小,说明温度对  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  相区大小的影响正好相反;高温有利于  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的结晶析出,因此可以作

为两者分离提取的设计依据之一。

## 2.2 三元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 333.15 K 时相平衡实验结果

三元体系  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  333.15 K 时溶解度和平衡液、固相分析结果列于表3中。  
 $w(B)$  表示平衡液相组成质量分数,根据实验所测溶解度数据绘制三元体系  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  333.15 K 条件下的等温相图,见图3。

表3 三元体系  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  在333.15 K时相平衡数据

Table 3 Experimental results of phase equilibria in the ternary system  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  at 333.15 K

No.	Composition of liquid phase		Composition of wet residue		Equilibrium solids	
	100 · $w(B)$		100 · $w(B)$			
	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$		
1,B	24.7	0.00	-	-	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
2	23.9	2.97	69.4	0.970	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	

续表3:

No.	Composition of liquid phase		Composition of wet residue		Equilibrium solids
	100 · w(B)	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 · w(B)	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
3	23.2	5.35	75.3	1.2	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O
4	22.4	7.95	67.9	2.6	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O
5, F1	21.0	10.7	—	—	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
6	20.2	11.5	41.0	49.8	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
7	16.5	15.3	36.6	45.4	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
8	12.7	20.9	—	—	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
9	11.4	23.0	34.2	47.6	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
10, F2	9.8	25.7	—	—	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
11	8.39	26.8	—	—	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
12	4.25	28.9	0.46	93.4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
13	2.32	30.5	—	—	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
14, C	0.00	31.2	—	—	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

$u_1(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 0.005, u_1(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.005, u(T) = 0.02 \text{ K}, u(p) = 0.002 \text{ MPa}$

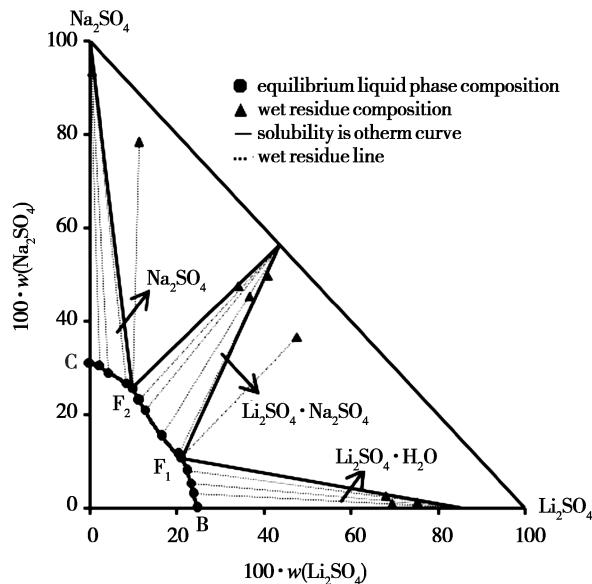
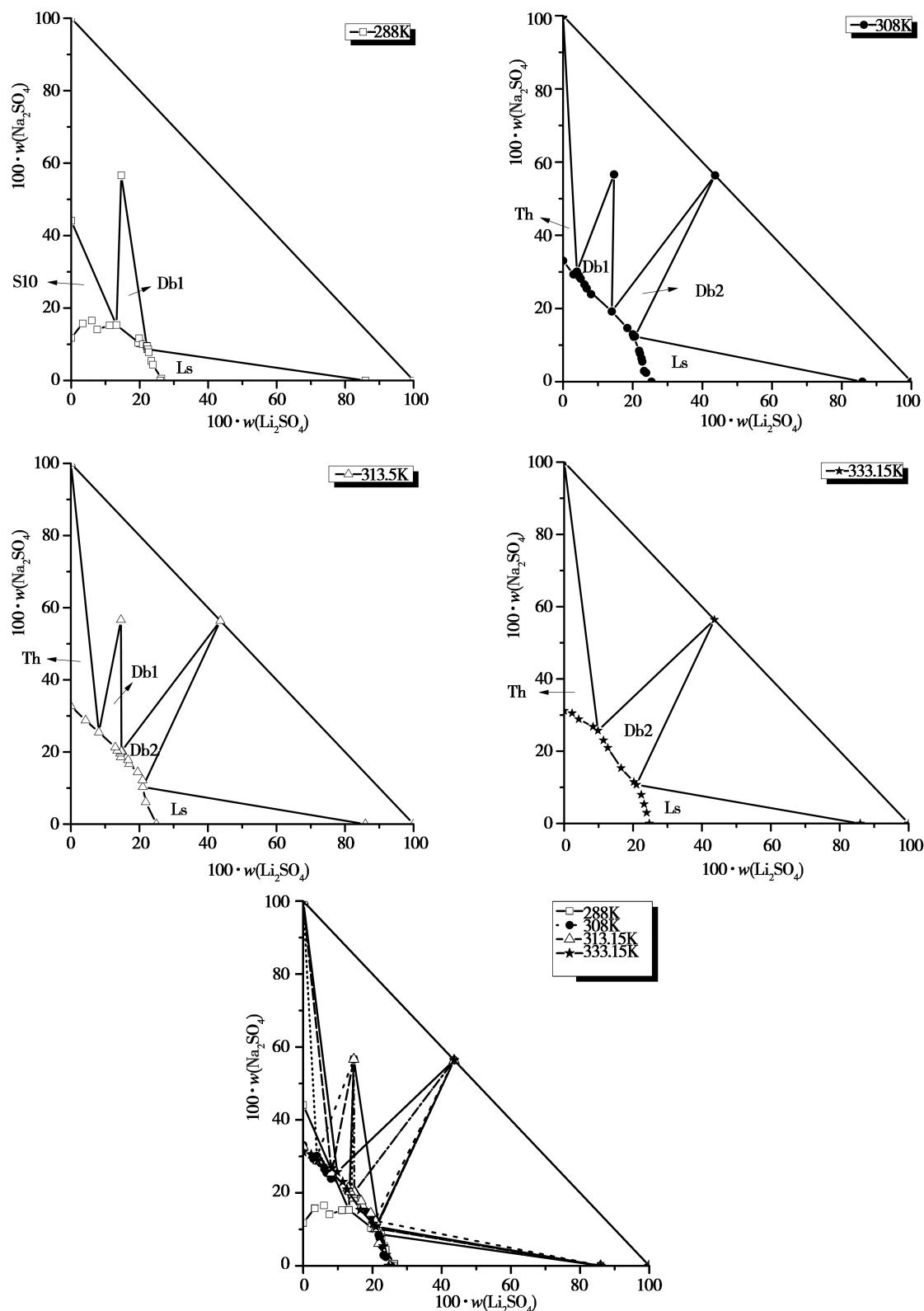


图3 三元体系  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  在 333.15 K 时的相图

Fig. 3 Equilibrium phase diagram of the ternary system  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  at 333.15 K

由表3和图3可知,三元体系  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  在 333.15 K 条件下存在复盐但无固溶体。该相图由两个共饱点、3条单变量曲线和3个固相结晶区组成。3个结晶区分别为:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 3个结晶区面积大小相差不大。BF<sub>1</sub>、F<sub>1</sub>F<sub>2</sub> 和 F<sub>2</sub>C 为三元体系  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  在 333.15 K 条件下的3

条单变量曲线, F<sub>1</sub>、F<sub>2</sub> 点分别为三元体系  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  在 333.15 K 条件下  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  以及  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的共饱点, 相对应的液相质量分数分别为:  $w(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 21.01\%$ 、 $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10.72\%$  和  $w(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 9.83\%$ 、 $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 25.70\%$ 。



S10:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; Th:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; Db1:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; Db2:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ; Ls:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

图4 三元体系  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  实验相图的比较

**Fig. 4** Comparison of the experimental phase diagrams of the  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  system at different temperatures

通过(288、308、313.15)K<sup>[15,16]</sup>以及333.15 K温度范围内的稳定相平衡相图对比(图4)研究可知,在实验温度范围内,从228K到333.15K之间,相图形状变化差异较大,固相种类变化较大,从低温到高温依次为Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O相区消失,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>相区出现,Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O相区一直存在的过程。具体表现为288 K时固相含有Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O和Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O;308K与288K相图相比,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O相区消失,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>相区出现;313.15K与308K相图相比,平衡固相种类没有变化,但Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O相区明显缩小;333.15K与313.15K相图相比,Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O相区消失,Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与原点相连的蒸发射线在Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的相区之内,说明Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为同成分复盐。

### 3 结 论

1)采用等温溶解平衡法测定了三元体系LiCl-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O和Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O在333.15 K条件下的溶解度,并绘制了相关相图。

2)三元体系LiCl-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O在333.15 K条件下属于水合物I型。该相图由一个共饱点、两条溶解度单变量曲线和两个固相结晶区组成;两个结晶区分别为LiCl·H<sub>2</sub>O和Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O,氯盐对硫酸盐有较强的盐析作用。

3)三元体系Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O在333.15 K条件下有复盐Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>生成,且为同成分复盐。该相图由两个共饱点、3条单变量曲线和3个固相结晶区(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)组成。

### 参考文献:

- [1] Yu J J, Zheng M P, Wu Q. Research progress of lithium extraction process in lithium-containing saltlake [J]. Chem. Ind. Eng. Prog., 2013(32):13-21.
- [2] Hamzaoui A H, M'Nif A, Hammami H, Rokbani R. Contribution to the lithium recovery from brine [J]. Desalination, 2003(158), 221-224.
- [3] 桑世华,崔瑞芝,胡永霞. NaBr-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O和KBr-NaBr-H<sub>2</sub>O三元体系373 K相平衡研究[J]. 高校化学工程学报, 2014, 28(5):939-943.
- [4] 牛自得,程芳琴. 水盐体系相图及其应用[M]. 天津:天津大学出版社, 2002.
- [5] 宋彭生,姚燕,李军. 盐湖卤水体系热力学和相平衡研究进展[J]. 化学进展, 2000, 12(3):255-267.
- [6] Silcock H L. Ternary and Multicomponent Systems of Inorganic Substances. In Solubilities of Inorganic and Organic Compounds [M]. New York: Pergamon Press, 1979:686-689.
- [7] Shevchuk V G, Vaisfeld M I. Phase diagrams of the Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O system at 35 °C [J]. Russ. J. Inorg. Chem., 1964, 9, 1491-1494.
- [8] Stephen H, Stephen T. Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Volume 1: Binary Systems [M]. New York: Pergamon Press, 1963: Part 1.
- [9] Pluschew V E, Tulinova V B. Studying system of LiCl-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O [J]. Russ. J. Inorg. Chem., 1959, 4:1184-1189.
- [10] Liu Y H, Guo Y F, Wang X K, Deng T. L. Phase equilibria in the ternary system (LiCl + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) at T = 308.15 K and p = 0.1 MPa [J]. Fluid Phase Equilib., 2015 (391):85-89.
- [11] Pan H, Xia S, Gao S. Studies on the vapor-liquid equilibrium and properties of physical chemistry in liquid phase for the ternary system Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH-H<sub>2</sub>O at 25 °C [J]. Acta Phys. Chim. Sin., 1989(5):72-75.
- [12] Hervello M, Sanchez A. Densities of (Lithium, Magnesium, or Copper(II)) Sulfates in Ethanol-Water Solutions [J]. J. Chem. Eng. Data, 2007(52):906-909.
- [13] Urrejola S, Sanchez A, Hervello M F. Refractive Indices of Lithium, Magnesium, and Copper(II) Sulfates in Ethanol-Water Solutions [J]. J. Chem. Eng. Data, 2010(55):482-487.
- [14] Wang Shiqiang, Han Xunian, Jing Yan, et al. Phase Equilibria in the Ternary System (LiCl + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) at T = (288.15 and 308.15) K: Experimental Determination and Model Simulation [J]. Journal of Chemical & Engineering, 2016, 61(3):1155-1161.
- [15] Guo Yafei, Liu Yuanhui, Wang Qin, et al. Phase Equilibria and Phase Diagrams for the Aqueous Ternary System (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) at (288 and 308) K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2013, 58(10):2763-2767.
- [16] Ji Zhiyong, Peng Jingling, Yuan Junsheng, et al. Stable phase equilibria in the ternary system (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) at 308.15 K and 313.15 K [J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 397:81-86.
- [17] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法 [M]. 第2版. 北京:科学出版社, 1988:47-52.

## Phase Equilibria of $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ Ternary Systems at 333.15 K

ZHANG Yong-ming<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Zhi-hong<sup>1,2</sup>, CUI Rui-zhi<sup>1,2</sup>, LI Wu<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,

Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

**Abstract:** The phase equilibrium relations of  $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  ternary systems at 333.15 K were studied by isothermal solution equilibrium method. The solubility of the equilibrium solutions of  $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  ternary systems at 333.15 K were measured. The phase diagrams of the two ternary systems were drawn according to the solubility data. It is found that in the ternary system  $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ , the phase diagram consists of two univariant curves, one invariant point and two crystal regions. The equilibrium solid phase is  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . In the ternary system  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ , the phase diagram consists of two invariant points, three univariant curves and three crystallization regions. The equilibrium solid phases are  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Key words:** Salt lake brine; Phase equilibrium; Phase diagram; Lithium

(上接第 11 页)

samples obtained from Qarhan solar pond and KCl factory. Inspired by above fundamental knowledge, we designed a flow sheet for concentrating rubidium from the KCl produced using Qarhan salt lake brine and performed laboratory and bench-scale experimental studies. Finally, we obtained a concentrated brine with rubidium 400 mg/L, in which the mass ratios of Mg/Rb and K/Rb have been significantly decreased compared with any other flows of solar pond and KCl factory. Rubidium can be extracted from the concentrated brine by combining the *t*-BAMBP extraction process known well by us. The rough cost for the production of 1 kg RbCl is about 2090 RMB.

**Key words:** Qarhan salt lake; Brine; Rubidium; Concentration; Extraction