

高原富锂水盐体系相平衡及热力学性质研究进展

李琰¹, 郭亚飞^{1,2}, 张思思¹, 邓天龙¹

1. 天津科技大学化工与材料学院;天津市海洋资源与化学重点实验室,天津 300457

2. 西北大学化学与材料科学学院,西安 710127

摘要 中国西部高海拔青藏高原腹地拥有众多盐湖,这些盐湖以富含锂而闻名世界。其卤水组成可用 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ,borate- H_2O 表示。开展多组分复杂盐湖卤水体系相平衡及热力学性质研究,不仅对该种类型盐湖卤水的成因和成矿规律及化学行为的揭示具有重要意义,而且对于盐湖卤水盐类资源综合利用具有指导意义。本文重点归纳总结了国内外高原富锂水盐体系的稳定相平衡、介稳相平衡及热力学性质的研究进展,指出了含锂水盐体系相平衡及热力学性质研究存在的问题及未来研究发展方向。

关键词 盐湖卤水体系;相平衡;热力学;锂盐

金属锂及其化合物因其特殊性能,在传统领域(玻璃、陶瓷、冶金等)及绿色新能源领域(核能源、航天航空、锂电池等)应用广泛,其重要性日益凸显,有“21世纪能源金属”之称^[1]。因此,全球对锂资源的需求量在逐年增长。中国锂资源极其丰富,已探明锂资源总储量高达570万t^[2],主要以分布在新疆、四川、江西、河南等的锂辉石和锂云母等硬岩矿物型锂矿床及分布在青海、西藏、湖北等地的盐湖和地下卤水型的液体矿床这2种形态存在^[3],其中液体锂矿主要蕴藏于青藏高原盐湖中。这些高原富锂盐湖中的 Li^+ 通常以微量形式与大量 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 等阳离子及 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、硼离子等阴离子共存^[4]。从这种复杂多组分卤水中提锂成为现今中国锂盐生产的主攻方向^[5]。研究含锂水盐体系相平衡及热力学性质对盐湖卤水锂资源的综合利用具有指导意义。本文着重介绍近年来国内外含锂水盐体系稳定相平衡及热力学性质的研究进展。

1 含锂体系相平衡研究

高原盐湖卤水是一个天然存在的极为复杂的多组分水盐体系。这类含盐卤水,在自然界中蒸发、浓缩、结晶、沉淀、

溶解、相转化等现象,使其发生物理和化学变化。开展复杂水盐体系的基本物理化学性质研究,尤其是热力学相平衡研究,可从理论诠释这些现象的本质^[6]。因此,研究含锂水盐体系相平衡及其物理化学性质对高原富锂盐湖的形成、演化规律和提锂工艺,具有重要理论指导意义。

1.1 含锂水盐体系稳定相平衡

早在20世纪60年代,苏联科学家对含锂水盐体系稳定相平衡进行了大量研究^[7]。中国盐湖工作者对于此复杂卤水体系(Li , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ,硼离子- H_2O)及其子体系进行了完善和补充。部分研究见表1。根据不同化学组成,可将含锂水盐体系分为氯化物型、硫酸盐型、碳酸盐型、硼酸盐型。

由表1可见,对于含锂水盐体系,大多数研究者主要集中在298.15 K稳定相平衡与相图研究。随着研究技术的不断发展和仪器设备的不断进步,含锂水盐体系稳定相平衡更应向多温多组分研究方向发展。另外,硼酸盐的结构复杂多样,有多种不同聚合形态(BO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{B}_5\text{O}_8^{3-}$ 等)。由于盐湖卤水中酸碱度、含硼量、共存离子的种类及浓度等条件的变化,卤水中硼酸盐的形态随之改变。而研究最多的是四硼酸锂体

收稿日期:2016-11-24;修回日期:2016-12-10

基金项目:国家自然科学基金项目(21276194,21306136,U1407113,U1607183);中国博士后科学基金项目(2016M592827);教育部科研创新团队培育计划项目([2013]373);天津市高等学校创新团队培养计划项目(TD12-5004)

作者简介:李琰,博士研究生,研究方向为溶液热力学与热化学性质,电子信箱:187096790@qq.com;邓天龙(通信作者),教授,研究方向为卤水溶液化学与化工分离技术,电子信箱:tldeng@tust.edu.cn。

引用格式:李琰,郭亚飞,张思思,等.高原富锂水盐体系相平衡及热力学性质研究进展[J].科技导报,2017,35(12):55-61;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2017.12.008

表1 含锂水盐体系稳定相平衡研究

Table 1 Studies of the stable phase equilibria of lithium-containing salt-water systems

类型	含锂水盐体系	T/K	参考文献
LiCl	$H^+, Li^+, Mg^{2+}/Cl^- - H_2O$	273.15	[8]
	$Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}/Cl^- - H_2O$	298.15	[9]
	$Li^+, Mg^{2+}/Cl^- - H_2O$	298.15	[10]
	$Li^+, NH_4^+/Cl^- - H_2O$	273.15, 298.15, 323.15	[11]
	$Li^+, Rb^+, Mg^{2+}/Cl^- - H_2O$	323.15	[12]
	$Li^+, Na^+, K^+, Sr^{2+}/Cl^- - H_2O$	298.15	[13]
	$Li^+, Mg^{2+}/Cl^- - H_2O$	288.15	[14]
	$Li^+, K^+/SO_4^{2-} - H_2O$	298.15	[15]
	$Li^+, Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O$	298.15	[16]
	$Li^+, K^+, Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O$	298.15	[17]
	$Li^+, K^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$	298.15	[18]
	$Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O$	298.15	[19]
	$Li^+/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$	308.15	[20]
	$Li^+, Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O$	288.15	[14]
Li ₂ CO ₃	$Li^+, Na^+, K^+/CO_3^{2-} - H_2O$	298.15	[21]
	$Li^+, K^+/Cl^-, CO_3^{2-} - H_2O$	298.15	[22]
	$Li^+, Na^+/Cl^-, CO_3^{2-} - H_2O$	298.15	[23]
	$Li^+, K^+/Cl^-, CO_3^{2-} - H_2O$	298.15	[24]
	$Li^+, Na^+, K^+/CO_3^{2-} - H_2O$	288.15	[25]
Li ₂ B ₄ O ₇	$Li^+/Cl^-, SO_4^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	298.15	[26]
	$Li^+, Mg^{2+}/SO_4^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	298.15	[27]
	$Li^+/CO_3^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	298.15	[28]
	$Li^+, K^+/CO_3^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	298.15	[29]
	$Li^+, Na^+/Cl^-, CO_3^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	298.15	[30]
	$Li^+, K^+/CO_3^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	288.15	[31]
	$Li^+, Na^+/Cl^-, B_4O_7^{2-} - H_2O$	298.15	[32]
	$Li^+, Na^+, K^+/CO_3^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	288.15	[33]
LiBO ₂	$Li^+/SO_4^{2-}, BO_2^- - H_2O$	288.15, 298.15	[34]
	$Li^+/Cl^-, BO_2^- - H_2O$	288.15, 298.15	[35]
	$Li^+/Cl^-, BO_2^- - H_2O$	308.15	[36]
	$Li^+/Cl^-, SO_4^{2-}, BO_2^- - H_2O$	298.15	[37]

系(B₄O₇²⁻-H₂O)。近年来,本研究组对不同形态含锂硼酸盐水盐体系稳定相平衡进行研究,并取得较好进展^[34-37]。

1.2 含锂水盐体系介稳相平衡

介稳平衡现象不同程度地存在于海水、卤水蒸发结晶过程中。这是由于青藏高原自然环境中温度、风速、湿度等条件的变化,使盐湖卤水处于介稳状态。介稳相平衡的研究是模拟自然条件下卤水蒸发时的盐类结晶行为,因此能够更客观、真实地反映在自然界中盐湖卤水的蒸发结晶过程、析盐顺序及实际存在的结晶区域,同时对盐矿床的形成、探索及盐湖地球化学都有重要的理论指导意义^[38]。对于含锂体系介稳相平衡研究见表2。针对硫酸盐型盐湖蒸发后期、锂盐浓

表2 含锂水盐体系介稳相平衡研究

Table 2 Studies of the metastable phase equilibria of lithium-containing salt-water systems

类型	含锂水盐体系	T/K	参考文献
LiCl	$Li^+, Na^+, Mg^{2+}/Cl^- - H_2O$	308.15	[39]
	$Li^+, Na^+, Ca^{2+}/Cl^- - H_2O$	288.15	[40]
	$Li^+, K^+/Cl^- - H_2O$	298.15	[41]
	$Li^+, K^+/Cl^- - H_2O$	323.15	[42]
	$Li^+, K^+, Rb^+/Cl^- - H_2O$	298.15	[43]
	$Li^+, K^+, Rb^+/Cl^- - H_2O$	323.15	[44]
	$Li^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$	298.15	[45]
	$Li^+, Na^+/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$	273.15	[46]
Li ₂ SO ₄	$Li^+, Na^+, Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O$	263.15	[47]
	$Li^+, Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O$	323.15	[48]
	$Li^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$	323.15	[49]
	$Li^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$	308.15	[50]
	$Li^+, K^+/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$	308.15	[51]
	$Li^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$	273.15	[52]
	$Li^+, Na^+/SO_4^{2-} - H_2O$	288.15, 308.15	[53]
	$Li^+, Na^+/SO_4^{2-} - H_2O$	308.15, 348.15	[54]
	$Li^+, Na^+, K^+/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$	308.15	[55]
	$Li^+/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$	308.15	[56]
Li ₂ CO ₃	$Li^+, K^+/SO_4^{2-} - H_2O$	288.15, 323.15	[57]
	$Li^+, Na^+/SO_4^{2-}, CO_3^{2-} - H_2O$	288.15	[58]
Li ₂ CO ₃	$Li^+, K^+/Cl^-, CO_3^{2-} - H_2O$	298.15	[59]
	$Li^+, Na^+, K^+/Cl^-, B_4O_7^{2-} - H_2O$	298.15	[60]
Li ₂ B ₄ O ₇	$Li^+, Na^+/SO_4^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	288.15	[61]
	$Li^+, Na^+, K^+/CO_3^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	288.15	[62]
	$Li^+, K^+/Cl^-, SO_4^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	288.15	[63]
	$Li^+, K^+/SO_4^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	288.15	[64]
	$Li^+/Cl^-, CO_3^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	298.15	[65]
	$Li^+, K^+/CO_3^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	273.15	[66]
	$Li^+, K^+/CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	273.15	[67]
	$Li^+, K^+/CO_3^{2-}, B_4O_7^{2-} - H_2O$	288.15	[68]

度较高的复杂多组分体系,本研究组系统进行Li⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O体系在273.15、308.15和323.15 K介稳相平衡^[49-50,52], Li⁺, Na⁺, K⁺//Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O体系在308.15 K介稳相平衡以及大量次级体系介稳相平衡的研究^[55],这对综合利用硫酸盐类型盐湖,设计盐类分离的工艺有重要的指导意义。

2 含锂水盐体系热力学性质研究

为了制定特定生产条件的最佳工艺流程,需要相应水溶液体系的溶解度数据为指导。然而,实验测定多组分水盐体系溶解度是一项复杂的工作,加之大量水盐体系溶液的溶解度数据尚不完善,这给利用多温多组分水盐体系相平衡进行工业生产的工艺计算研究带来困难。理论上讲,相平衡是基于热力学平衡条件下相关关系的研究,根据电解质溶液理论,

对溶液热力学性质进行研究,能获得相应水盐体系相平衡溶解度数据^[69]。

1923年, Debye 和 Hückel 提出经典电解质溶液理论,但是 Debye-Hückel 理论仅适用于 0.1 mol/kg 以下浓度的稀溶液,不能用来解决较高浓度的盐湖卤水溶解度计算^[70]。在 Debye-Hückel 理论上, Pitzer 于 1973 年首次提出电解质溶液热力学离子相互作用模型^[71],并给出了多组分体系中任一电解质的平均活度系数和溶液渗透系数公式^[72]。该模型把 Debye-Hückel 理论引申到高浓度电解质溶液中,且以简洁和紧凑的形式描述电解质溶液的热力学性质。根据实验测定二元、三元或四元次级体系的活度系数、渗透系数、溶解热、热焓、热容和体积性质等准确的热力学性质数据,通过电解质溶液热力学离子相互作用模型进行拟合计算,获得一系列 Pitzer 参数,可对相应的多温多组分热力学性质和相平衡进行描述和预测^[6]。

目前,国内外电解质溶液热力学性质的研究方法主要有等压法、电势法、量热法、密度法等。等压法研究溶剂的性质在溶液离子强度较高的范围内有较好的准确度;电势法测定溶质的性质在离子强度较低时较为理想,可准确测定低浓度的溶液。等压法和电势法在研究电解质热力学性质方面,二者相互补充。量热法能直接测定物质的基本属性,具有直接、快速、精确等优势。近年来,在研究溶液热力学性质方面已得到广泛应用。

早在 20 世纪 90 年代初,姚燕^[73]、张忠^[74]等分别用等压法测定 LiCl-MgCl₂-H₂O、Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系在 298.15 K 下的渗透系数和活度系数,拟合获得了 Pitzer 单盐和混合作用参数,检验了 Pitzer 方程对此体系渗透系数、活度系数和溶解度预测的实用性,计算值与实验值吻合很好。Yang 等^[75]用等压法对 Li₂B₄O₇-LiCl-H₂O 体系在 298.15 K 下的渗透系数和活度系数进行测定,由于 Li₂B₄O₇ 溶液中的 B₄O₇²⁻ 在水溶液中部分形成 H₃BO₃、B(OH)₃ 及 B₃O₃(OH)₄⁻, 获得了 2 种渗透系数,分别进行拟合。经计算值与实验值对比可得, Pitzer 电解质溶液离子相互作用模型在计算含硼酸盐溶液中的渗透系数时,要考虑到溶液中硼存在聚合或解聚现象。

根据等压法原理,可以得出体系的渗透系数,但在混合电解质溶液中,用严格的热力学方法从体系的渗透系数求出组分的活度系数仍有难度。李军等^[76]首次用离子选择性电极测定了 KCl、LiCl 的平均活度系数,并拟合获得了 KCl、LiCl 的 Pitzer 单盐参数,与已有研究对比相差不大。王瑞陵^[77]以电势法测定 LiCl-MgCl₂-H₂O 体系在 298.15 K 下离子强度范围为 0.05~6.0 mol/kg 的 LiCl 的平均活度系数,拟合了 Pitzer 混合作用参数,对此体系低浓度的热力学性质进行补充,并与等压法测定的渗透系数拟合的 Pitzer 方程参数计算值进行了比较,计算值与实验值在误差范围内相一致。

化学物质的化学反应、溶解、稀释和混合等过程常伴有热量变化,采用微量量热法技术对溶解热、稀释热和混合热

等反应热数据进行精密的测定,可计算热力学焓、热容及热力学基本常数。应用微量量热技术测定水盐体系热力学性质(热容、溶解热、稀释热、混合热)研究一直是国内外研究热点。锂硼酸盐水溶液体系热力学性质已被广泛研究^[78]。Li 等^[79]测定了 298.15 K 下 Li₂B₄O₇·3H₂O、LiB₅O₈·5H₂O 在 1 mol/L 盐酸中的溶解热,通过热化学循环计算获得这 2 种锂硼酸盐的标准摩尔生成焓。Zhang 等^[80]测量了从 80~355 K 下 0.0187 mol/kg 的 Li₂B₄O₇ 溶液的低温热容。Yin 等^[81]测定了 298.15 K 条件下 Li₂B₄O₇ 溶液的稀释热。尹国寅^[82]研究测定了 LiCl-Li₂B₄O₇-H₂O 体系从低浓度到高浓度的稀释热并获得了离子浓度与相对表观摩尔焓关系。李积才等^[83]测定了四元体系 Li₂B₄O₇-Li₂SO₄-LiCl-H₂O 及其 2 个三元子体系 Li₂B₄O₇-Li₂SO₄-H₂O 和 Li₂B₄O₇-LiCl-H₂O 的稀释热,并结合 Debye-Hückel 极限公式计算获得了平均表观摩尔焓。

本研究组采用法国 Setaram BT 2.15 微量热仪系统测定了含锂硼酸盐水溶液体系在 298.15~23.15 K、0.00415~0.4208 mol/kg 的热力学性质,并应用 Pitzer 电解质溶液离子相互作用模型,拟合获得至今极为缺乏的含锂硼酸盐多温下的 Pitzer 单盐参数^[84]。含锂水盐体系热力学性质的研究,对含锂盐湖卤水体系物理化学性质及变化规律的认识,以及含锂盐湖资源合理开发和综合利用提供了重要的基础数据。

3 结论及建议

近年来,稳定与介稳相平衡研究方法日臻成熟,获得了大量含锂体系的溶解度,丰富和完善了溶液的物理化学性质。由于卤水体系硼存在形式复杂多样性,针对含锂硼酸盐型体系相平衡研究尚明显不足。通过对电解质溶液热力学性质的研究,综合不同方法获得含锂水盐溶液体系全配 Pitzer 参数,不断丰富和完善电解质溶液热力学离子相互作用模型,实现多温多组分水盐体系溶解度预测系统,是未来溶液化学研究的主攻方向。

值得特别指出的是,开展水盐溶液体系相平衡与热力学性质研究,是一项重要应用基础研究,对于促进中国丰富的高原富锂盐湖资源开发意义重大。因此,在盐类化学化工领域,特别是在水盐体系相平衡及热力学性质研究领域,在溶液化学、结构化学、相化学、计算化学和热化学等方向亟待深入研究。

参考文献(References)

- [1] 纪志永, 焦朋朋, 袁俊生, 等. 锂资源的开发利用现状与发展分析[J]. 轻金属, 2013(5): 1-5.
Ji Zhiyong, Jiao Pengpeng, Yuan Junsheng, et al. Status quo and development analysis of lithium resources development and utilization[J]. Light Metal, 2013(5): 1-5.
- [2] 宋彭生, 项仁杰. 盐湖锂资源开发利用及对中国锂产业发展的建议[J]. 矿床地质, 2014, 33(5): 977-992.
Song Pengsheng, Xiang Renjie. Development and utilization of lithium resources in saline lake and suggestions for the development of lithium

- industry in China[J]. *Mineral Deposits*, 2014, 33(5): 977-992.
- [3] 郑绵平, 刘喜方. 中国的锂资源[J]. *新材料产业*, 2007(8): 13-16.
Zheng Mianping, Liu Xifang. lithium resources in China[J]. *Advanced Materials Industry*, 2007(8): 13-16.
- [4] 高峰, 郑绵平, 乜贞, 等. 盐湖卤水锂资源及其开发进展[J]. *地球学报*, 2011, 32(4): 483-492.
Gaofeng, Zheng Mianping, Nie Zhen, et al. Development and progress of lithium brine resources in saline lake[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2011, 32(4): 483-492.
- [5] 刘元会, 邓天龙. 国内外从盐湖卤水中提锂工艺技术研究进展[J]. *世界科技研究与进展*, 2006, 28(5): 69-75.
Liu Yuanhui, Deng Tianlong. Research progress in extraction of lithium from bittern of saline lake at home and abroad of China[J]. *World Science Technology Research and Progress*, 2006, 28(5): 69-75.
- [6] 邓天龙, 周桓, 陈侠. 水盐体系相图及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
Deng Tianlong, Zhou Huan, Chen Xia. Phase diagram and application of water salt system[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [7] Pelsh A D. Handbook of experimental data on solubility multi-component salt-water systems[M]. Leningrad Department: Leningrad Publishing, 1973.
- [8] 胡克源, 柴文琦. 四元水盐体系 $H^+, Li^+, Mg^{2+}/Cl^- - H_2O$ 中 $0^\circ C$ 时相平衡的研究[J]. *化学学报*, 1965, 31(3): 189-197.
Hu Keyuan, Chai Wenqi. Study on phase equilibrium of four element salt water system of $H^+, Li^+, Mg^{2+}/Cl^- - H_2O$ at 273.15 K[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1965, 31(3): 189-197.
- [9] 张逢星, 郭志箴, 陈佩珩, 等. 五元体系 $LiCl + NaCl + KCl + MgCl_2 + H_2O$ $25^\circ C$ 时溶度研究和等温蒸发实验[J]. *高等学校化学学报*, 1987, 8(4): 301-305.
Zhang Fengxing, Guo Zhizhen, Chen Peiheng, et al. Solubility study and isothermal evaporation experiment of five element system of $LiCl + NaCl + KCl + MgCl_2 + H_2O$ at 298.15 K[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1987, 8(4): 301-305.
- [10] 张逢星, 郭志箴, 陈佩珩, 等. 三元体系 $LiCl - MgCl_2 - H_2O$ $25^\circ C$ 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, 18(2): 75-78.
Zhang Fengxing, Guo Zhizhen, Chen Peiheng, et al. Study of solubility and physical properties of saturated solutions of three element system of $LiCl - MgCl_2 - H_2O$ at 298.15 K[J]. *Journal of Northwest University(Natural Science Edition)*, 1988, 18(2): 75-78.
- [11] Ouyang H T, Zeng D W, Zhou H Y, et al. Solubility of the ternary system $LiCl + NH_4Cl + H_2O$ [J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2011, 56(4): 1096-1104.
- [12] Yu X D, Jiang D B, Tan Q, et al. Solid-liquid equilibrium in the aqueous system containing the chlorides of lithium, rubidium and magnesium at 323 K[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 367(4): 63-68.
- [13] Meng L Z, Gruszkiewicz S M, Deng T L, et al. Isothermal evaporation process simulation using the Pitzer model for the quinary system $LiCl + NaCl + KCl + SrCl_2 + H_2O$ at 298.15 K[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(33): 8311-8318.
- [14] Wang S Q, Guo Y F, Li D C, et al. Solid-liquid phase equilibria in the ternary systems $(LiCl + MgCl_2 + H_2O)$ and $(Li_2SO_4 + MgSO_4 + H_2O)$ at 288.15 K[J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2015, 60(3): 821-827.
- [15] 李冰, 王庆忠, 李军, 等. 三元体系 $Li^+, K^+, (Mg^{2+})/SO_4^{2-} - H_2O$ $25^\circ C$ 相关性和溶液性质的研究[J]. *物理化学学报*, 1994, 10(6): 536-542.
Li Bing, Wang Qingzhong, Li Jun, et al. Study of phase relationship and solution properties of three element system $Li^+, K^+, (Mg^{2+})/SO_4^{2-} - H_2O$ at 298.15K[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1994, 10(6): 536-542.
- [16] 房春晖, 李冰, 李军, 等. 四元体系 $Li^+, K^+, (Mg^{2+})/SO_4^{2-} - H_2O$ $25^\circ C$ 相关性和溶液物化性质研究[J]. *化学学报*, 1994, 52(10): 954-959.
Fang Chunhui, Li Bing, Li Jun, et al. Study of phase relationship and solution properties of four element system $Li^+, K^+, (Mg^{2+})/SO_4^{2-} - H_2O$ at 298.15K[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1994, 52(10): 954-959.
- [17] 孙柏, 李冰, 房春晖, 等. 五元交互体系 $Li^+, K^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ $25^\circ C$ 相关性和溶液物化性质的研究[J]. *盐湖研究*, 1995, 3(4): 50-56.
Sun Bai, Li Bing, Fang Chunhui, et al. Study of phase relationship and solution properties of five element interaction system $Li^+, K^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ at 298.15 K[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 1995, 3(4): 50-56.
- [18] 李冰, 孙柏, 房春晖, 等. 五元体系 $Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O$ $25^\circ C$ 相关性的研究[J]. *化学学报*, 1994, 55(6): 545-552.
Li Bing, Sun Bai, Fang Chunhui, et al. Study of phase relationship and solution properties of five element system $Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O$ at 298.15 K[J]. *Acta Chimica Sinica*, 55(6): 545-552.
- [19] Wang S Q, Guo Y F, Li D C, et al. Experimental determination and modeling of the solubility phase diagram of the ternary system $(Li_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O)$ at 288.15 K[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 601: 75-81.
- [20] Liu Y H, Guo Y F, Wang X K, et al. Phase equilibria in the ternary system $(LiCl + Li_2SO_4 + H_2O)$ at $T=308.15$ K and $p=0.1$ MPa: Experimental data and predictions using the Pitzer model[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 391: 85-89.
- [21] 曾英, 殷辉安, 唐明林, 等. 298 K 时 $Li^+, Na^+, K^+/CO_3^{2-} - H_2O$ 四元体系相图和液相物化性质测定[J]. *化学工程*, 1999, 27(5): 45-47, 57.
Zeng Ying, Yin Huian, Tang Minglin, et al. Determination of phase diagram and physicochemical properties of liquid phase of $Li^+, Na^+, K^+/CO_3^{2-} - H_2O$ four element system at 298 K[J]. *Chemical Engineering*, 1999, 27(5): 45-47, 57.
- [22] 邓天龙, 殷辉安, 唐明林. 四元交互体系 $Li^+, K^+/Cl^-, CO_3^{2-} - H_2O$ 在 298 K 时相平衡及物理化学性质研究[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(10): 1572-1574.
Deng Tianlong, Yin Huian, Tang Minglin. Study of phase equilibria and physicochemical properties of four element interactive system of $Li^+, K^+/Cl^-, CO_3^{2-} - H_2O$ at 298 K[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 21(10): 1572-1574.
- [23] Deng T L, Yin H A, Tang M L. Experimental and predictive phase equilibrium of the $Li^+, Na^+/Cl^-, CO_3^{2-} - H_2O$ system at 298.15 K[J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2002, 47(1): 26-29.
- [24] 曾英, 殷辉安, 唐明林, 等. 五元交互体系 $Li^+, Na^+, K^+/CO_3^{2-}, Cl^- - H_2O$ 在 298.15 K 的相平衡研究[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(6): 968-972.
Zeng Ying, Yin Huian, Tang Minglin, et al. Study of phase equilibria of five element interaction system $Li^+, Na^+, K^+/CO_3^{2-}, Cl^- - H_2O$ at 298.15 K[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(6): 968-972.
- [25] 桑世华, 唐明林, 殷辉安, 等. $K_2CO_3 - Na_2CO_3 - Li_2CO_3 - H_2O$ 四元体系 288 K 的相平衡[J]. *应用化学*, 2004, 21(5): 509-511.
Sang Shihua, Tang Minglin, Yin Huian, et al. Phase equilibria of four element system of $K_2CO_3 - Na_2CO_3 - Li_2CO_3 - H_2O$ at 288 K[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2004, 21(5): 509-511.
- [26] 宋彭生, 杜宪惠. 四元体系 $Li_2B_2O_7 - Li_2SO_4 - H_2O$ $25^\circ C$ 相关性和溶液物

- 化性质的研究[J]. 科学通报, 1986, 31(3): 209-213.
- Song Pengsheng, Du Xianhui. Study of phase relationship and physicochemical properties of four element system of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 298.15 K[J]. Chinese Science Bulletin, 1986, 31(3): 209-213.
- [27] 宋彭生, 付宏安. 四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 25°C溶解度和溶液物化性质的研究[J]. 无机化学学报, 1991, 7(3): 344-348.
- Song Pengsheng, Fu Hong'an. Study of solubility and physicochemical properties of solution of four element interaction system $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ at 298.15 K[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 1991, 7(3): 344-348.
- [28] 曾英, 唐明林, 殷辉安, 等. 298 K时三元体系 $\text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 关系[J]. 矿物岩石, 1999, 19(2): 89-92.
- Zeng Ying, Tang Minglin, Yin Hui'an, et al. Phase relationship of three element system $\text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 1999, 19(2): 89-92.
- [29] 曾英, 肖霞, 殷辉安, 等. 交互四元体系 $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 298 K 相关性及平衡液相物化性质的研究[J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(6): 591-596.
- Zeng Ying, Xiaoxia, Yin Hui'an, et al. Study of phase relationship and physicochemical properties of equilibrium liquid phase of four element interactive system $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2002, 16(6): 591-596.
- [30] 殷辉安, 郝丽芳, 曾英, 等. $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 五元体系 298 K 相平衡及平衡液相物化性质的研究[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(1): 1-5.
- Yin Hui'an, Hao Lifang, Zeng Ying, et al. Study of phase equilibria and physicochemical properties of equilibrium liquid phase of five element interactive system $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2003, 17(1): 1-5.
- [31] 殷辉安, 桑世华, 唐明林, 等. 288 K $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系的相平衡[J]. 化工学报, 2004, 5(3): 464-467.
- Yin Hui'an, Sang Shihua, Tang Minglin, et al. Phase equilibrium of four element system of $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ at 288 K[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2004, 5(3): 464-467.
- [32] Deng T L. Phase equilibrium for the aqueous containing lithium, sodium, potassium, chloride, and borate ions at 298.15 K[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2004, 49(5): 1295-1299.
- [33] 桑世华. 五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 288 K 稳定及介稳相平衡研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2002.
- Sang Shihua. Study on stable and metastable phase equilibria of five element system of $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ at 288 K[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2002.
- [34] Gao D L, Wang Q, Guo Y F, et al. Solid-liquid phase equilibria in the aqueous ternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{LiBO}_2+\text{H}_2\text{O}$ at $T=288.15$ and 298.15 K[J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 371(15): 121-124.
- [35] Gao D L, Guo Y F, Yu X P, et al. Solubilities, densities, and refractive indices in the salt-water ternary system ($\text{LiCl}+\text{LiBO}_2+\text{H}_2\text{O}$) at $T=288.15$ K and 298.15 K and $p=0.1$ MPa[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2015, 60(9): 2594-2599.
- [36] Zhang N, Guo Y F, Liu Y H, et al. Thermodynamic phase equilibria of the aqueous ternary system ($\text{LiCl}+\text{LiBO}_2+\text{H}_2\text{O}$) at 308 K: Experimental data and predictions using the Pitzer model[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2016, 49(4): 324-331.
- [37] 曹丽娜, 李珑, 张楠, 等. $\text{LiCl-LiBO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 298.15 K 相平衡[J]. 化工学报, 2016, 67(4): 1117-1122.
- Cao Lina, Liong, Zhangnan, et al. Phase equilibria of $\text{LiCl-LiBO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 298.15 K[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2016, 67(4): 1117-1122.
- [38] 张宝军, 孙柏, 邓天龙. 水盐体系的介稳相平衡研究进展[J]. 盐业与化工, 2007, 36(1): 39-43.
- Zhang Baojun, Sun Bai, Deng Tianlong. Progress in study on metastable phase equilibria of water salt system[J]. Salt Industry and Chemical Industry, 2007, 36(1): 39-43.
- [39] 张宝军. 四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ 及三元体系 $\text{Na}^+(\text{K}^+), \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ 35°C 介稳相平衡研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2007.
- Zhang Baojun. Study on metastable phase equilibria of $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ four element system and $\text{Na}^+(\text{K}^+), \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ three element system at 308.15 K[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2007.
- [40] Deng T L, Li D. Solid-liquid metastable equilibria in the quaternary system ($\text{NaCl}+\text{LiCl}+\text{CaCl}_2+\text{H}_2\text{O}$) at 288.15 K[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2008, 53(11): 2488-2492.
- [41] Zeng Y, Yu X D, Zhang J Q, et al. Metastable phase equilibria in the aqueous ternary system containing potassium, lithium and chloride ions at 298.15 K[J]. Advanced Materials Research, 2011, 233-235(5): 1619-1622.
- [42] 常文华, 曾英, 闫书一, 等. 三元体系 $\text{LiCl}+\text{KCl}+\text{H}_2\text{O}$ 323 K 介稳相平衡研究[J]. 盐业与化工, 2012, 41(4): 26-28.
- Chang Wenhua, Zeng Ying, Yan Shuyi, et al. Study on metastable phase equilibria of $\text{LiCl}+\text{KCl}+\text{H}_2\text{O}$ at 323 K[J]. Salt Industry and Chemical Industry, 2012, 41(4): 26-28.
- [43] Yu X D, Zeng Y, Yang J Y. Solid-liquid isothermal evaporation metastable phase equilibria in the aqueous quaternary system $\text{LiCl}+\text{KCl}+\text{RbCl}+\text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K. Journal of Chemical Engineering Data, 2012, 57(1): 172-132.
- [44] Li Z Q, Yu X D, Yin Q H, et al. Thermodynamics metastable phase equilibria of aqueous quaternary system $\text{LiCl}+\text{KCl}+\text{RbCl}+\text{H}_2\text{O}$ at 323.15 K[J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 358(25): 131-136.
- [45] 郭智忠, 刘子琴, 陈敬清. $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系(25°C)的介稳平衡[J]. 化学学报, 1991, 49: 937-943.
- Guo Zhizhong, Liu Ziqin, Chen Jingqing. Metastable phase equilibria of $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ four element system at 298.15 K[J]. Acta Chimica Sinica, 1991, 49: 937-943.
- [46] Wang S Q, Deng T L. Metastable phase equilibria of the reciprocal quaternary system containing lithium, sodium, chloride, and sulfate ions at 273.15 K[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2010, 55(10): 4213-4215.
- [47] Li Z Y, Deng T L, Liao M X. Solid-liquid metastable equilibria in the quaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ at $T=263.15$ K[J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 293(1): 42-46.
- [48] Deng T L, Yin H J, Guo Y F. Metastable phase equilibrium in the aqueous ternary system ($\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$) at 323.15 K[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2011, 56(9): 3585-3588.
- [49] Meng L Z, Yu X P, Li D, et al. Solid-liquid metastable equilibria of the reciprocal quaternary system ($\text{LiCl}+\text{MgCl}_2+\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$) at 323.15 K[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2011, 56(12): 4627-4632.
- [50] Gao J, Deng T L. Metastable phase equilibrium in the aqueous quaternary system ($\text{LiCl}+\text{MgCl}_2+\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$) at 308.15 K[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2011, 56(4): 1452-1458.
- [51] Liu Y H, Deng T L, Song P S. Metastable phase equilibrium of the re-

- reciprocal quaternary system $\text{LiCl}+\text{KCl}+\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ at 308.15 K [J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2011, 56(4): 1139–1147.
- [52] Wang S Q, Guo Y F, Deng T L. Solubility prediction for the reciprocal quaternary system (Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) at 273.15 K using Pitzer ion–interaction model[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 549: 437–440.
- [53] Guo Y F, Liu Y H, Wang Q, et al. Phase equilibria and phase diagrams for the aqueous ternary system ($\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$) at (288 and 308) K[J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2013, 58(10): 2763–2767.
- [54] Guo Y F, Gao D L, Han H J, et al. Metastable phase equilibria in the aqueous ternary system ($\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$) at 308.15 and 348.15 K [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, 358(25): 56–59.
- [55] Liu Y H, Guo Y F, Yu X P, et al. Solid–liquid metastable phase equilibria in the five–component system ($\text{Li}+\text{Na}+\text{K}+\text{Cl}+\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$) at 308.15 K[J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2014, 59(5): 1685–1691.
- [56] Liu Y H, Guo Y F, Wang X K, et al. Phase equilibria in the ternary system ($\text{LiCl}+\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$) at $T=308.15$ K and $p=0.1$ MPa: Experimental data and predictions using the Pitzer model[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 391: 85–89.
- [57] Bu B H, Li L, Zhang N, et al. Solid–liquid metastable phase equilibria for the ternary system ($\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$) at 288.15 and 323.15 K, $p=0.1$ MPa[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 402: 78–82.
- [58] 桑世华, 殷辉安, 曾英, 等. Li^+ , $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 交互四元体系 288 K 介稳相平衡研究[J]. *化学学报*, 2006, 64(22): 2247–2253.
Sang Shihua, Yin Huian, Zeng Ying, et al. Study on metastable phase equilibria of Li^+ , $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ four interactive element system [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(22): 2247–2253.
- [59] 闫书一, 殷辉安, 梁渠, 等. Li^+ , K^+/Cl^- , $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 四元交互体系(298 K)介稳相平衡的实验研究[J]. *化学研究与应用*, 2008, 20(2): 166–168.
Yan Shiyi, Yin Huian, Liang Qu, et al. Experiment Study on metastable phase equilibria of Li^+ , K^+/Cl^- , $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ four interactive element system at 298 K[J]. *Chemical Research and Application*, 2008, 20(2): 166–168.
- [60] Deng T L. Phase equilibrium for the aqueous system containing lithium, sodium, potassium, chloride, and borate ions at 298.15 K[J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2004, 49(5): 295–1299.
- [61] 桑世华, 虞海燕, 蔡冬珠. Li^+ , $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 交互四元体系 288 K 介稳相平衡研究[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(9): 1316–1320.
Sang Shihua, Yu Haiyan, Cai Dongzhu. Study on metastable phase equilibria of Li^+ , $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ four interactive element system at 288 K[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 21(9): 1316–1320.
- [62] Sang S H, Yin Y A, Tang M L. (Liquid+solid) phase equilibria in the quinary system $\text{Li}^++\text{Na}^++\text{K}^++\text{CO}_3^{2-}+\text{B}_4\text{O}_7^{2-}+\text{H}_2\text{O}$ at 288 K[J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2005, 50(5): 1555–1558.
- [63] Zeng Y, Shao M. Liquid–solid metastable equilibria in the quinary system Li^+ , K^+/Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288.15 K[J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2006, 51(1): 219–222.
- [64] Sang S H, Yin H A, Lei N F. (Solid + liquid) metastable equilibria in quaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$ at 288 K[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2006, 38(2): 173–178.
- [65] 闫书一, 陈婷, 殷辉安. Li^+/Cl^- , CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系 298 K 介稳相平衡的研究[J]. *矿物岩石*, 2006, 26(4): 95–97.
Yan Shuyi, Chen Ting, Yin Huian. Study on metastable phase equilibria of Li^+/Cl^- , CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ four element system at 298 K[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2006, 26(4): 95–97.
- [66] 曾英, 林晓峰, 孟世军. 四元体系 Li^+ , $\text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}$, Li^+/Cl^- , CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 273 K 介稳相平衡研究[J]. *化学工程*, 2008, 36(9): 47–50.
Zeng Ying, Lin Xiaofeng, Meng Shijun. Study on metastable phase equilibria of four element system of Li^+ , $\text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}$, Li^+/Cl^- , CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 273 K[J]. *Chemical Engineering*, 2008, 36(9): 47–50.
- [67] 曲树栋. Li^+ , $\text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 五元体系 273 K 介稳相平衡研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2008.
Qu Shudong Study on metastable phase equilibria of five element systems for Li^+ , $\text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} and $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 273 K[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2008.
- [68] 桑世华, 张晓, 赵相颇, 等. 五元体系 Li^+ , $\text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 在 288 K 时的介稳相平衡研究[J]. *化学学报*, 2010, 68(6): 476–480.
Sang Shihua, Zhang Xiao, Zhao Xiangpo, et al. Study on metastable phase equilibria of five element system of Li^+ , $\text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(6): 476–480.
- [69] 高世扬, 宋彭生, 夏树屏, 等. 盐湖化学: 新类型硼锂盐湖[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
Gao Shiyang, Song Pengsheng, Xia Shuping, et al. Saline lake chemistry: A new type of boron lithium saline lake[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [70] 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.
Song Pengsheng, Yao Yan, Li Jun. Research progress of thermodynamics and phase equilibrium of saline lake brine system[J]. *Chemical Progress*, 2000, 12(3): 255–267.
- [71] Pitzer K S. Thermodynamics of electrolytes I: Theoretical basis and general equations[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1973, 77(2): 268–277.
- [72] Pitzer K S. Activity coefficients in electrolyte solutions[M]. 2nd ed. Florida: The Chemical Rubber Company Press, 1991.
- [73] 姚燕, 孙柏, 宋彭生, 等. 含锂水盐体系热力学性质研究—— $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系渗透系数和活度系数的等压测定[J]. *化学学报*, 1992, 50: 839–848.
Yao Yan, Sun Bai, Song Pengsheng, et al. Thermodynamic properties of lithium containing water salt system—Isobaric determination of permeation coefficient and activity coefficient for $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ system [J]. *Acta Chimica Sinica*, 1992, 50: 839–848.
- [74] 张忠, 姚燕, 宋彭生, 等. 等压法测定 $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系的渗透和活度系数[J]. *物理化学学报*, 1993, 9(3): 366–373.
Zhang Zhong, Yao Yan, Song Pengsheng, et al. Measurement of permeation and activity coefficients of $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system by isobaric method[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1993, 9(3): 366–373.
- [75] Yang J M, Yao Y, Xia Q Y, et al. Isopiestic determination of the osmotic coefficients and Pitzer model representation for the $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ system at $T=298.15$ K[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2008, 37(3): 377–389.
- [76] 李军, 宋彭生, 姚燕, 等. $\text{KCl}-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的研究[J]. *物理化学学报*, 1992, 8(1): 94–99.
Li Jun, Song Pengsheng, Yao Yan, et al. Thermodynamic properties of $\text{KCl}-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ system[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1992, 8(1): 94–99.
- [77] 王瑞陵, 姚燕, 吴国梁. 电动势法对 $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的研究[J]. *物理化学学报*, 1993, 9(3): 357–365.

- Wang Ruiling, Yao Yan, Wu Guoliang. Study on the thermodynamic properties of LiCl-MgCl₂-H₂O system by Electromotive force method [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1993, 9(3): 357-365.
- [78] 邓天龙, 李晶, 李珑, 等. 量热技术在硼酸盐体系热力学性质研究中的应用[J]. *天津科技大学学报*, 2016, 31(2): 6-12.
Deng Tianlong, Li Jing, Li Long, et al. Application of calorimetry in the study of thermodynamic properties of borate systems[J]. *Journal of Tianjing University of Science & Technology*, 2016, 31(2): 6-12.
- [79] Li J, Li B, Gao S Y. Thermochemistry of hydrated lithium borates[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1998, 30(6): 681-688.
- [80] Zhang Z H, Tan Z C, Yin G Y, et al. Heat capacities and thermodynamic functions of the aqueous Li₂B₄O₇ solution in the temperature range from 80 K to 355 K[J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2007, 52(3): 866-870.
- [81] Yin G Y, Yao Y, Jiao B J, et al. Enthalpies of dilution of aqueous Li₂B₄O₇ solutions at 298.15 K and application of ion-interaction model [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 435(2): 125-128.
- [82] 尹国寅. 含锂、硼水盐体系热力学性质的量热研究[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2005.
Yin Guoyin. Calorimetric study on thermodynamic properties of lithium and boron water salt system[D]. Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, 2005.
- [83] 李积才, 翟宗玺, 曾忠民, 等. 盐湖溶液热化学(IV) Li₂B₄O₇-Li₂SO₄-LiCl-H₂O体系 298.15 K时稀释热、热容和表观摩尔热焓的研究[J]. *盐湖研究*, 1993, 1(4): 34-38.
Li Jicai, Zhai Zongxi, Zeng Zhongmin, et al. Study on dilute heat, heat capacity and apparent molar enthalpy of thermochemical solution of Saline Lake (IV) system of Li₂B₄O₇-Li₂SO₄-LiCl-H₂O at 298.15 K [J]. *Journal of Salt Lake Research*, 1993, 1(4): 34-38.
- [84] 李珑, 张思思, 刘元会, 等. 四硼酸锂水溶液体系热容及其离子相互作用[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(2): 349-353.
Li Long, Zhang Sisi, Liu Yuanhui, et al. Thermal capacity and ion interaction of aqueous solutions of four lithium borate[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(2): 349-353.

Progresses of phase equilibria and thermodynamics of the plateau lithium-containing brine systems

LI Long¹, GUO Yafei^{1,2}, ZHANG Sisi¹, DENG Tianlong¹

1. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Chemical Engineering and Material Sciences, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China
2. College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China

Abstract Salt lakes in the Qinghai-Tibetan Plateau in the western China are famous for their high concentration of the lithium ion. The major chemical composition of brines can be expressed as the complex brine system of Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, borate-H₂O. Studies of the phase equilibria and thermodynamics of salt-water systems are of great significance either for the comprehensive utilization of brine resources or for the understanding of the genesis, the metallogenic process and the chemical behavior of these brines. In this paper, the stable and metastable phase equilibria of lithium-containing salt-water systems and thermodynamics of several lithium salts and their aqueous solutions are reviewed. And the problems at the present and the new trends in the future are discussed.

Keywords salt lake brine system; phase equilibria; thermodynamics; lithium salts

(编辑 王志敏)