孙康瑞,刘高令,马来波,等. 含锂二元及三元水盐体系相平衡研究进展[J]. 盐湖研究,2026,34(1):119-130.
Sun K R,Liu G L,Ma L B,et al. Progress on phase equilibrium of binary and ternary salt-water systems containing lithium[J]. Journal of Salt Lake Research,2026,34(1):119-130.
DOI:10.3724/j.yhyj.2025070
CSTR:32273.14.j.yhyj.2025070

含锂二元及三元水盐体系相平衡研究进展

孙康瑞[1,2],刘高令[3],马来波[2],姜贞贞[3],王俐聪[2],张 琦[2*],苏荣欣[1*],
王玉琪[2],张 旖[2]

(1. 天津大学海洋科学与技术学院,天津 300072; 2. 自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所,天津 300192; 3. 西藏自治区地质矿产勘查开发局中心实验室,西藏 拉萨 850000)

摘 要:我国盐湖卤水、海水、地热水等液态矿资源中富含锂资源,具有很好的开发价值。含锂相平衡研究是高效开发这些宝贵资源的基础支撑,也是指导锂资源分离提取的战略地图。近年来,随着锂需求量的激增,众多学者开展了含锂相平衡研究。文章重点介绍了含锂二元及三元水盐体系不同温度下相平衡研究进展,详细讨论了不同阳离子如Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}和阴离子Cl^-、SO_4^{2-}、Br^-、CO_3^{2-}等对典型锂盐溶解度的影响规律。同时指出了当前相平衡研究的局限性,经过文献比较和分析,主要从四个方面对相同温度下不同来源数据存在差异进行了阐述。结合其在提锂工艺中的应用前景作简要展望,有望为含锂相平衡基础数据完善与液态锂资源高效分离提供参考。

关键词:相平衡;溶解度;热力学;水盐体系;锂资源
中图分类号:TQ131.1 **文献标志码**:A **文章编号**:1008-858X(2026)01-0119-12

碱金属元素锂,凭借其特有的化学活性和优良的电化学性能,被广泛应用于电池、陶瓷、化工、医药和新能源等领域,成为现代工业体系中不可或缺的关键金属之一。作为具有国际战略价值的储备资源,锂被称为“白色石油”和“推动世界进步的能源金属”[1,2]。全球可供开发利用的锂矿资源较为丰富,主要包括卤水型(盐湖卤水、油气田卤水和地热卤水)、硬岩型(锂辉石、锂云母和磷锂铝石)和黏土型矿石。中国作为世界上最大的锂资源消费国,锂及其化合物需求量逐年增加,国内相关高校、企业和研究机构聚焦于锂资源开发及应用研究。

目前,液态资源提锂已有大量研究,其提取方法主要包括萃取法、吸附法、膜分离法和电化学法等[3-5],而这些提取工艺的高效实施,离不开相图及相平衡规律的理论支撑[6,7]。近年来,随着全球对锂资源的需求急剧增长,含锂水盐体系相平衡规律已成为锂资源提取领域的研究热点。我国已有多个研究团队深耕水盐体系相平衡研究,其中最具代表性的有天津科技大学、中国科学院青海盐湖研究所、成都理工大学及山西大学等,对低温、常温和高温多元含锂水盐体系开展研究,为海卤水锂资源高效开发提供基础数据。这些研究机构与团队优势互补,推动了相平衡数据库的完善,而且通过实验方法的创新如原位表征手段与理论模型的发展,为相平衡复盐及固溶体的形成、盐析盐溶效应提供机理解析。目前,大多相平衡数据已覆盖常用温度区间,但极端条件,如超高温高压下,数据仍存在空白,并且相图研究结果发表在各个期刊,数据较为零散,不同研究团队的测定结果缺乏比较。因此,本文重点综述了近年来含锂二元及三元体系多温度相平衡研究进展,梳理总结了常见锂盐相平衡的文献,阐明了不同温度和不同离子共存下锂盐相平衡变化情况,同时指出了目前二元及三元含锂水盐体系相图研究的问题,并对相平衡研究及其与提锂工艺耦合策略进行

收稿日期:2025-08-18;修回日期:2025-09-23
基金项目:天津市科技计划项目(23JCQNJC00700);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(R-JBYWB-2024-PD01,K-JBYWF-2022-ZT03);西藏自治区自然科学基金重点项目(XZ202401ZR0065);西藏自治区科技计划项目(XZ202501JD0015)
作者简介:孙康瑞(1995—),女,博士,工程师,研究方向:海卤水资源综合利用。Email:sunkangrui@isdmu.com.cn。
通信作者:张琦(1977—),男,硕士,正高级工程师,主要从事海卤水资源提取开发工作。Email:zhangqi@isdmu.com.cn。
苏荣欣(1980—),男,博士,教授,主要从事海洋界面化学研究工作。Email:surx@tju.edu.cn。

简要展望，以期为液态锂资源的高效分离提供参考。

1 含锂二元水盐体系

常见的含锂化合物主要有 LiBr、LiCl、$LiNO_3$、Li_2SO_4、LiOH 及 Li_2CO_3 等，表 1 为常见的含锂二元体系在 273.15 ~ 353.15 K 范围内的溶解度数据，并优先选择经典文献及近年来发表的文章数据，绘制了不同体系溶解度随温度变化曲线（图 1）。

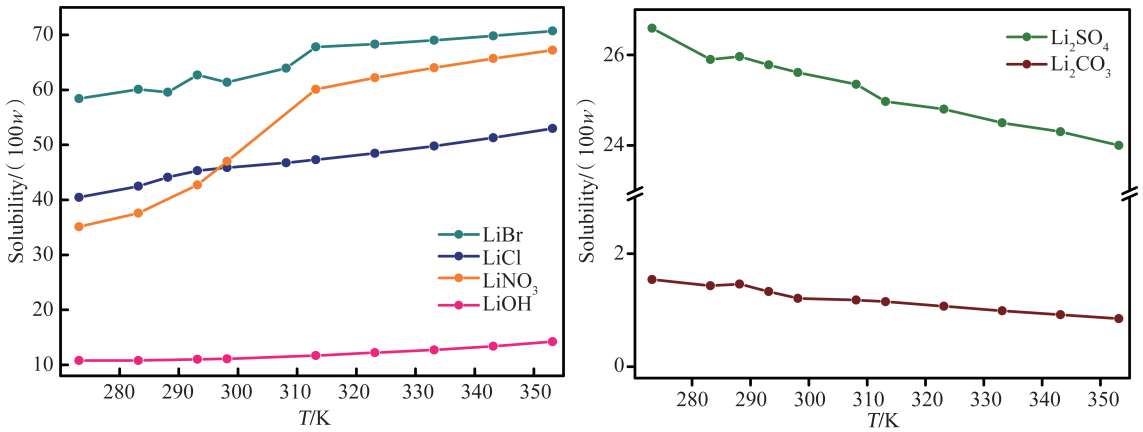


图 1 含锂二元体系在 273.15 ~ 353.15 K 范围内溶解度随温度变化曲线[8-23]

Fig. 1 Solubility against temperature of lithium-containing binary systems from 273.15 to 353.15 K[8-23]

从表 1 可知，不同文献报道的溴化锂溶解度数据差异较大，尤其在温度为 298.15 K、308.15 K 和 323.15 K 时。2019 年，YE 等[9]测定了三元体系（KBr-LiBr-H_2O）在 273 K 和 308 K 时的相平衡，并讨论了不同温度下（LiBr-H_2O）溶解度变化规律，该研究测得溴化锂在 273 K 时溶解度为 58.41%，与《CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition》中的数据（58.4%）吻合较好[8]。其团队查阅了大量资料发现，《CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition》[8] 和《Lange's Handbook of Chemistry》[17]中溴化锂溶解度在 283 ~ 313 K 时与其他文献存在明显差异，溶解度质量分数相对较大。虽然两个手册均未直接给出 308 K 时溴化锂的溶解度数据，但根据溶解度趋势，其在 308 K 时理论溶解度数据高于该研究实验结果，且相关书籍未给出详细的实验操作过程。为降低测量误差并获取精确溶解度数据，该研究中 LiBr-H_2O 二元体系在 308 K 的平衡时间超过 30 天，对 LiBr 溶解度进行了五次以上反复验证与分析，其溶解度为 63.93%，获得的所有溶解度数据相对误差均小于 0.003，结果表明实验分析具有可靠性。2024 年，WANG 等[12]测定了溴化锂在 273.15 K、288.15 K 和 308.15 K 时的溶解度，分别为 58.94%，59.55% 和 64.90%，308.15 K 时的溶解度 64.90% 与 YE[9]测定结果 63.93% 存在差异。WANG 等[12]相平衡时间为 20 ~ 23 天，溴含量采用硝酸银滴定法测定，与 YE[9]实验平衡时间存在不同，因此推测

表 1 含锂二元体系不同温度溶解度数据

Table 1 Phase equilibrium of the binary systems containing lithium at different temperatures

%

T/K	Solubility					
	LiBr	LiCl	$LiNO_3$	Li_2SO_4	LiOH	Li_2CO_3
273.15	58.4[8] 58.41[9] 58.10[10] 58.94[12] 58.85[17]	40.45[8] 40.89[17]	34.8[8] 34.81[17] 35.1[18]	26.3[8] 26.59[12] 26.52[17]	10.8[8] 10.64[17]	1.54[8] 1.52[17]
283.15	60.1[8] 59.51[17]	42.46[8] 42.69[17]	37.6[8] 37.81[17]	25.9[8] 26.20[17]	10.8[8] 10.80[17]	1.43[8] 1.41[17]
288.15	59.55[12]	44.08[14] 43.95[20]	-	25.96[12,19] 25.98[20]	-	1.36[22] 1.46[23]
293.15	62.7[8]	45.29[8]	42.7[8]	25.6[8]	11.0[8]	1.33[8]
298.15	64.4[8] 61.36[10]	45.81[8] 45.85[15]	50.5[8] 47.0[18]	25.5[8] 25.78[12] 25.61[19]	11.1[8]	1.28[8] 1.21[22]
308.15	63.93[9] 64.90[12]	46.84[15] 46.73[16]	-	25.35[12] 25.09[21]	-	1.08[22]
313.15	67.8[8] 67.84[17]	47.30[8] 47.31[17]	60.1[8] 60.32[17]	25.0[8] 25.20[17] 24.97[21]	11.7[8] 11.27[17]	1.15[8] 1.16[17]
323.15	68.3[8] 68.0[10] 65.16[11]	48.47[8]	62.2[8] 63.3[18]	24.8[8]	12.2[8]	1.07[8]
333.15	69.0[8] 69.04[17]	49.78[8] 49.79[13] 49.59[17]	64.0[8] 63.63[17]	24.5[8] 24.58[17]	12.7[8] 12.76[17]	0.99[8,17]
343.15	69.8[8]	51.27[8]	65.7[8]	24.3[8]	13.4[8]	0.92[8]
353.15	70.7[8] 71.01[17]	52.98[8] 52.83[17]	67.2[8]	24.0[8] 23.90[17]	14.2[8] 14.21[17]	0.85[8] 0.84[17]

这可能是造成溶解度差异的原因。

2022年,ZHANG等[10]测定了溴化锂在273.15 K、298.15 K和323.15 K时的溶解度,溴含量采用硝酸银滴定法测定,溶解度分别为58.10%,61.36%和68.00%,平衡固相分别为$LiBr·2H_2O$、$LiBr·2H_2O$和$LiBr·H_2O$。将其与相关文献数据进行比对,在273.15 K时,溶解度偏低,但差异不大;当温度为298.15时,文献8给出的溶解度为64.4%,与测定数据61.36%相差较大,YE等[9]在讨论不同温度下($LiBr-H_2O$)溶解度变化规律时也提到,CRC手册中在283~313 K时该体系溶解度质量分数相对较大;在温度为323.15 K时,其溶解度数据68.00%与68.3%[8]相一致。除此之外,NIE等[11]也测定了323.15 K时LiBr的溶解度,为65.16%,该体系中溴离子采用ICP-OES测定,其相平衡实验压力为0.077 MPa,并非在常压下的数据,因此与其他数据存在较大差异。本文推测实验条件和检测方法不同是造成溶解度差异的原因,通过与相关文献对比,本文认为文献10的数据是可信的。

检测方法不同会造成溶解度偏差,但通常不是导致巨大差异的主导因素。WANG等[12]采用等温溶解平衡法测定了多温三元体系($LiBr-Li_2SO_4-H_2O$)相平衡规律,其中Li^+的分析采用火焰原子吸收法,SO_4^{2-}分析采用氯化钡滴定法,在T=298.15 K时,Li_2SO_4单盐溶解度为$S(Li_2SO_4)$=25.78%。而GAO等[19]在测定三元体系($Li_2SO_4-LiBO_2-H_2O$)在288.15 K和298.15 K的相平衡规律时,锂离子的分析采用ICP-OES法,SO_4^{2-}的分析采用氯化钡重量法。在298.15 K时,Li_2SO_4单盐溶解度为$S(Li_2SO_4)$=25.61%,与25.78%相比较,有些许差异。除此之外,各个研究者在分析过程中,在标准溶液的配制、取样过程及滴定终点的判断中存在误差,均会造成同温度下溶解度数据的不同。

虽然,常见锂盐溶解度数据在不同文献中存在差异,但其溶解度随温度变化规律是一致的。在273.15~308.15 K温度范围内,不同含锂化合物在相同温度下的溶解度排序为:$LiBr > LiCl > LiNO_3 > Li_2SO_4 > LiOH > Li_2CO_3$;当温度高于308.15 K时,$LiNO_3$溶解度随温度变化显著,溶解度排序为$LiBr > LiNO_3 > LiCl > Li_2SO_4 > LiOH > Li_2CO_3$。对于同一个化合物,二元体系($LiBr-H_2O$)、($LiCl-H_2O$)、($LiNO_3-H_2O$)和($LiOH-H_2O$)溶解度随着温度的升高而增加,其中$LiNO_3$溶解度变化更为显著。而($Li_2SO_4-H_2O$)和($Li_2CO_3-H_2O$)体系的溶解度随着温度的升高而降低,具有逆溶解度的特点。

2　含锂三元水盐体系

国内外液态锂矿众多,且成分复杂,众多学者对相关水盐体系相平衡开展了大量的研究,其中最具代表性的体系主要有碳酸型、硫酸型、氯化型和溴化型体系,表2为相关三元体系相平衡研究总结,在下文中,选取了对工业应用有核心价值、研究数据丰富且相平衡规律突出的体系进行了具体的讨论。

2.1　含碳酸锂三元水盐体系

GE等[22]、桑世华等[24]和伍倩等[25]采用等温溶解平衡法开展了不同温度下(278.15 K、288.15 K、298.15 K和308.15 K)三元体系($Li_2CO_3-Na_2CO_3-H_2O$)相平衡研究。从表3和图2可知,随着温度升高,共饱点液相组成中Li_2CO_3溶解度不断降低,Na_2CO_3溶解度显著增加。共饱点Li_2CO_3溶解度变化规律与单盐溶解度变化规律一致,随着温度升高而降低,且共饱点溶解度略小于单盐溶解度,说明Na_2CO_3加入使Li_2CO_3溶解度降低。而且,该体系结晶区随温度升高发生了变化,当T=278.15 K、288.15 K和298.15 K时,相图包含两个结晶区(Li_2CO_3和$Na_2CO_3·10H_2O$);T=308.15 K时,$Na_2CO_3·10H_2O$脱水为$Na_2CO_3·H_2O$。碳酸钠结晶区面积小于碳酸锂结晶区面积,说明碳酸钠溶解度远远大于碳酸锂溶解度,碳酸锂更易结晶析出。

殷辉安等[26]开展了三元体系($Li_2CO_3-K_2CO_3-H_2O$)288 K相平衡研究,并测定了平衡液相的主要物化性质。该体系属于简单三元体系,平衡固相为Li_2CO_3和$K_2CO_3·3/2H_2O$,共饱点平衡液相组成为$w(Li_2CO_3)$=0.45%,$w(K_2CO_3)$=51.25%。伍倩等[27]发现随着温度的升高,结晶区发生了变化,在298.15 K结晶区为Li_2CO_3和$K_2CO_3·2H_2O$,共饱点平衡液相组成为$w(Li_2CO_3)$=0.31%,$w(K_2CO_3)$=54.22%,且随着温度的升高碳酸钾溶解度升高。对比三元体系($Li_2CO_3-Na_2CO_3-H_2O$)和($Li_2CO_3-K_2CO_3-H_2O$),可以发现,随着Na_2CO_3和K_2CO_3浓度的增加,Li_2CO_3浓度几乎不变。

不同阴离子存在时也会影响单盐的溶解度,Silcock[28]在《Solubilities of inorganic and organic compounds》论著中,总结了三元体系($Li_2CO_3-Li_2SO_4-H_2O$)和($Li_2CO_3-LiCl-H_2O$)在不同温度下的溶解度,

表2 含锂三元体系相平衡研究

Table 2 Phase equilibrium of the ternary systems containing lithium

体系	*T*/K
Li_2CO_3-Na_2CO_3-H_2O	278.15[22],288.15[24],298.15[25],308.15[22]
Li_2CO_3-K_2CO_3-H_2O	288[26],298.15[27]
Li_2CO_3-Li_2SO_4-H_2O	273.15[28],288.15[23],298.15[28],308.15[29],323.15[28],348.15[28]
Li_2CO_3-LiCl-H_2O	273.15[28],288.15[23],293.15[28],298.15[28],308.15[29],313.15[28],333.15[28],353.15[28]
Li_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O	273.15[28],288[30],298.15[28, 31],303.2[32],308[30],308.15[21],313.15[21],323.15[28],333.15[33],373.15[28]
Li_2SO_4-K_2SO_4-H_2O	288.15[34],298.15[31, 35],303.2[36],318.2[36]
Li_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O	288.15[20],298.15[35]
Li_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2O	273.2[37],298.2[38],308.15[39],298.2[40],323.2[40]
Li_2SO_4-Cs_2SO_4-H_2O	273.2[37],298[41],298.2[42],323.2[42]
Li_2SO_4-LiCl-H_2O	258.15[43],273.15[28],288.15[44],298.15[28],308.15[44],333.15[33]
Li_2SO_4-LiBr-H_2O	273[45, 46],273.15[12],288[47],288.15[12],308.15[12, 48],323[45, 47]
LiCl-NaCl-H_2O	258.15[43],273[49],273.15[50],288.15[14, 49, 51],298.2[49],298.15[51-53],308[16, 49],323[49],323.15[51],333[52],348[16],348.15[54],358.15[54],363.15[54],373.15[51]
LiCl-KCl-H_2O	273[55],273.15[28],288[55],288.15[56],298[52],298.15[28, 53],308[55],323[52],323.15[28],333[55, 57],348.15[28]
LiCl-RbCl-H_2O	288.2[58]
LiCl-$MgCl_2$-H_2O	263.15[59],273.15[28],288.15[20, 49],298.15[28],333[13, 49],343.15[28]
LiCl-$CaCl_2$-H_2O	273.15[60],283.15[61],288.15[62],298.15[63],313.15[28],323.15[61],348.2[64]
LiCl-$SrCl_2$-H_2O	273.15[65],288[56, 66],288.15[49, 67],298.15[68],298.2[49],308[66, 69],313.15[28],323[66]
LiCl-LiBr-H_2O	288.15[70]
LiBr-NaBr-H_2O	273[71],288.15[72],298.15[73],308[71],323[74],348.15[75],373.15[76],398.15[76],423.15[76]
LiBr-KBr-H_2O	273[9],288.15[72],298.15[73],308[9],323.15[11],348.15[75],373.15[75],398.15[75],423.15[75]
LiBr-$MgBr_2$-H_2O	288.15[77],298.15[78],308.15[77],323.15[78]
LiBr-$CaBr_2$-H_2O	298.15[79]
LiBr-$SrBr_2$-H_2O	273.15[80],288[71],308.15[80],323.15[80]

表3 三元体系(Li_2CO_3-Na_2CO_3-H_2O)相平衡多温共饱点组成数据表[22,24,25]

Table 3 The composition of liquid phase at invariant points for the ternary system (Li_2CO_3-Na_2CO_3-H_2O) at diverse temperatures[22,24,25]

T/K	液相组成/[w(B)×10²]			平衡固相
	$w(Li_2CO_3)$	$w(Na_2CO_3)$	$w(H_2O)$	
278.15	1.36	10.91	87.73	Li_2CO_3+Na_2CO_3·10H_2O
288.15	1.06	13.56	85.38	Li_2CO_3+Na_2CO_3·10H_2O
298.15	0.73	23.25	76.02	Li_2CO_3+Na_2CO_3·10H_2O
308.15	0.61	33.43	65.96	Li_2CO_3+Na_2CO_3·H_2O

说明了阴离子分别为SO_4^{2-}和Cl^-时对Li_2CO_3溶解度的影响。此后YANG等[23]和WANG等[29]采用等温溶解平衡法补充了上述体系在288.15 K和308.15 K的相平衡数据。随着温度变化,共饱点液相组成变化不大,在所有研究温度下,该相图均包含两个结晶区,分别为Li_2CO_3和Li_2SO_4·H_2O,相图属于水合物Ⅰ型。在各个温度下,碳酸锂溶解度较小,其结晶区面积大于硫酸锂,随着温度的升高,Li_2CO_3结晶区面积有所增大,但是变化不大(表4,图3)。由于上述研究由多个研究者完成,实验条件和分析手段存在差异,

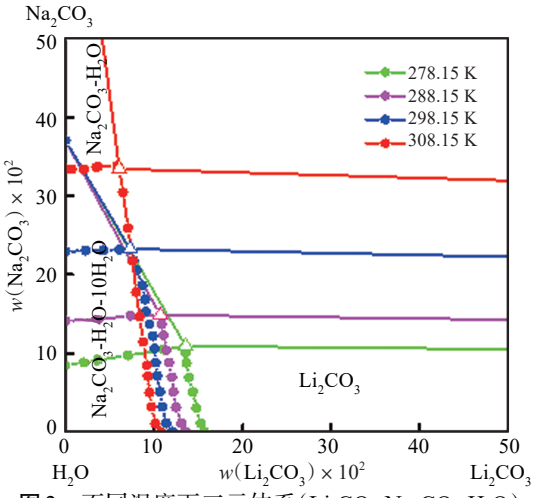


图2 不同温度下三元体系(Li_2CO_3-Na_2CO_3-H_2O)相图放大图[22,24,25]

Fig. 2 The phase diagram of the ternary system (Li_2CO_3-Na_2CO_3-H_2O) at different temperatures[22,24,25]

且碳酸锂溶解度极小、测定困难,故不同温度下的数据存在一些差异,相平衡规律随温度的变化也表现出些许偏差。

对于三元体系(Li_2CO_3-LiCl-H_2O),在288.15 K

表 4　三元体系(Li_2CO_3-Li_2SO_4-H_2O)相平衡多温共饱点组成数据表[23,28,29]

Table 4　The composition of liquid phase at invariant points for the ternary system (Li_2CO_3-Li_2SO_4-H_2O) at diverse temperatures[23,28,29]

T/K	液相组成/[w(B)×10²]			平衡固相
	$w(Li_2SO_4)$	$w(Li_2CO_3)$	$w(H_2O)$	
273.15	26.41	0.05	73.54	Li_2CO_3+Li_2SO_4·H_2O
288.15	25.30	0.17	74.53	Li_2CO_3+Li_2SO_4·H_2O
298.15	25.95	0.25	73.80	Li_2CO_3+Li_2SO_4·H_2O
308.15	25.47	0.08	74.45	Li_2CO_3+Li_2SO_4·H_2O
323.15	24.75	0.04	75.21	Li_2CO_3+Li_2SO_4·H_2O
348.15	24.43	0.10	75.47	Li_2CO_3+Li_2SO_4·H_2O

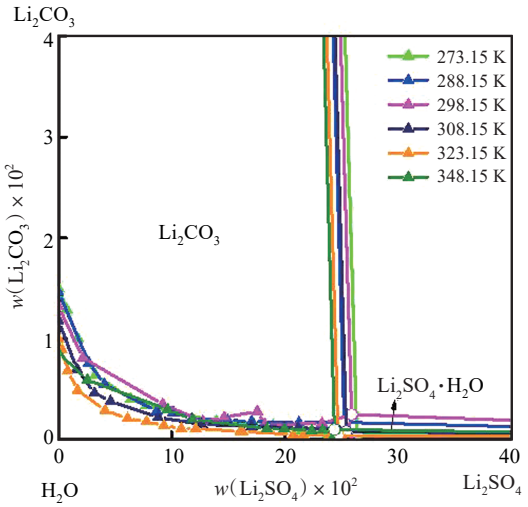


图 3　不同温度下三元体系(Li_2CO_3-Li_2SO_4-H_2O)相图放大图[23,28,29]

Fig. 3　The phase diagram of the ternary system (Li_2CO_3-Li_2SO_4-H_2O) at different temperatures[23,28,29]

时，平衡固相为 Li_2CO_3 和 LiCl·$2H_2O$，平衡液相组成为 $w(Li_2CO_3)$ = 0.026%，w(LiCl) = 43.52%；在 308.15 K 时，平衡固相为 Li_2CO_3 和 LiCl·H_2O，平衡液相组成为 $w(Li_2CO_3)$ = 0.014%，w(LiCl) = 46.64%[23,29]。随着温度升高，共饱点处平衡液相 LiCl 溶解度增大，该体系的结晶区也发生了变化，LiCl·$2H_2O$ 脱水为 LiCl·H_2O，结晶区面积逐渐减小。

综上所述，可以发现在含碳酸锂三元水盐体系相平衡研究中，另一组分包括碳酸钠、碳酸钾、硫酸锂和氯化锂存在时，碳酸锂在不同体系中溶解度都较小，说明碳酸锂更易通过结晶分离出来。上述研究为沉锂母液高效分离提取锂盐的工艺提供了基础数据。

2.2　含硫酸锂三元水盐体系

三元体系(Li_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O)在不同温度下的相平衡规律已被广泛研究。随着温度的变化，该体系相平衡规律发生显著改变，在 273.15 ~ 303.2 K 时，该体系有复盐生成 Db1(Li_2SO_4·$3Na_2SO_4$·$12H_2O$)，包含两个共饱点，平衡固相分别为 Mir 和 Db1、Db1 和 Ls，且随温度升高，Mir 和 Db1 结晶区面积逐渐减小，Ls 结晶区面积增大[21,28,30-33]。当温度升高至 308 K 时，该体系出现第二种复盐 Db2(Li_2SO_4·Na_2SO_4)，在 308 ~ 313.15 K 时，该体系包含三个共饱点，平衡固相分别为 Th 和 Db1、Db1 和 Db2、Db2 和 Ls。当温度升高至 323.15 K 时，复盐 Db1 消失，在 323.15 ~ 373.15 K 时，该体系包含两个共饱点，三个结晶区(Th、Db2 和 Ls)，且随着温度升高，溶解度变化不大[28,33]。与二元体系(Li_2SO_4-H_2O)相比较，另一组分 Na_2SO_4 的加入，生成了两种复盐，体系中共饱点处 Li_2SO_4 的溶解度略有减小，并且随着温度升高溶解度降低，这与 Li_2SO_4 单盐溶解度变化规律一致(表5，图4)。

除此之外，不同阳离子(K^+、Mg^{2+}、Rb^+和 Cs^+)对硫酸锂溶解度的影响规律也被广泛研究。WANG 等[34]、CAMPBELL 等[31]、李冰等[35]和 YAO 等[36]测定了三元体系(Li_2SO_4-K_2SO_4-H_2O)在 288.15 K、298.15 K、303.2 K 和318.2 K 的溶解度数据。三元体系(Li_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O)[20,35]、(Li_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2O)[37-40]和(Li_2SO_4-Cs_2SO_4-H_2O)[37,41,42]不同温度下的相平衡规律也被揭

表 5　三元体系(Li_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O)相平衡多温共饱点组成数据表[21,28,30-33]

Table 5　The composition of liquid phase at invariant points for the ternary system (Li_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O) at diverse temperatures[21,28,30-33]

T/K	液相组成/[w(B)×10²]			平衡固相
	$w(Li_2SO_4)$	$w(Na_2SO_4)$	$w(H_2O)$	
273.15	24.12	5.87	70.01	Db1+Ls
	23.31	6.22	70.47	Mir+Db1
288	22.21	8.66	69.13	Db1+Ls
	13.2	15.33	71.47	Mir+Db1
298.15	21.5	10.9	67.6	Db1+Ls
	7.2	21.8	71.00	Mir+Db1
303.2	20.61	13.25	66.14	Db1+Ls
	4.99	26.48	68.53	Mir+Db1
308	20.64	12.37	66.99	Db2+Ls
	13.99	19.21	66.80	Db1+Db2
308.15	3.97	30.1	65.93	Db1+Th
	19.67	9.68	70.65	Db2+Ls
	17.00	17.88	65.12	Db1+Db2
313.15	5.69	27.66	66.65	Db1+Th
	21.00	10.29	68.71	Db2+Ls
	14.74	20.17	65.09	Db1+Db2
323.15	8.19	25.48	66.33	Db1+Th
	21.27	10.82	67.91	Db2+Ls
	10.57	24.47	64.96	Db2+Th
333.15	21.00	10.70	68.30	Db2+Ls
	9.80	25.7	64.50	Db2+Th
373.15	21.27	9.72	69.01	Db2+Ls
	8.66	26.16	65.18	Db2+Th

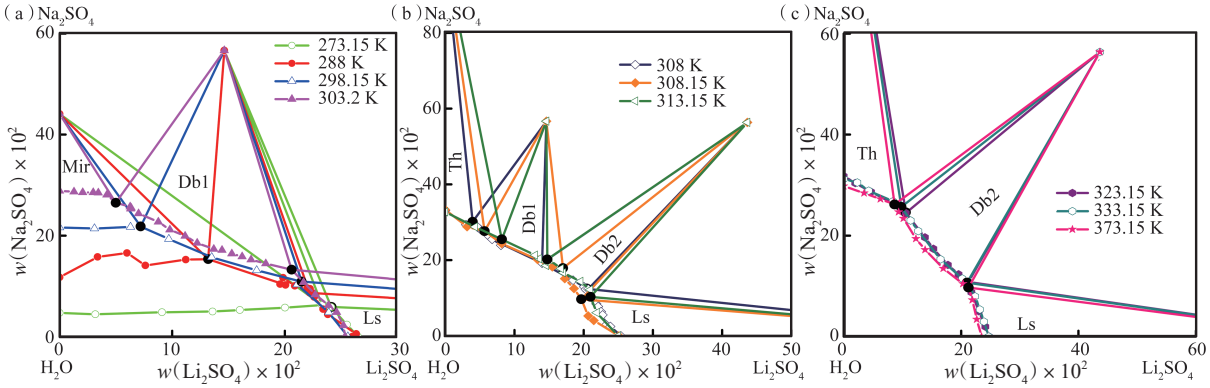


图4 不同温度下三元体系(Li_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O)相图放大图(Db1-$Li_2SO_4\cdot 3Na_2SO_4\cdot 12H_2O$,Db2-$Li_2SO_4\cdot Na_2SO_4$,Th-$Na_2SO_4$,Ls-$Li_2SO_4\cdot H_2O$,Mir-$Na_2SO_4\cdot 10H_2O$)[21,28,30-33]

Fig. 4 The phase diagram of the ternary system (Li_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O) at different temperatures[21,28,30-33]

示,这些工作填补了不同离子间相互作用研究的空白,为锂盐资源的综合开发利用奠定了良好基础。

三元体系(Li_2SO_4-LiCl-H_2O)在273.15 K、288.15 K、298.15 K、308.15 K和333.15 K下均包含一个共饱点和两个结晶区,其中在273.15 K时,结晶区为$Li_2SO_4\cdot H_2O$和$LiCl\cdot 2H_2O$,随着温度升高,$LiCl\cdot 2H_2O$逐渐脱水转化为$LiCl\cdot H_2O$,故其他温度下的结晶区均为$Li_2SO_4\cdot H_2O$和$LiCl\cdot H_2O$。因为Li^+具有强烈的水合作用,具有很强的盐析作用,所以LiCl溶解度很高。从表6可知,共饱点处Li_2SO_4的溶解度急剧减小,这是由于LiCl对Li_2SO_4有强烈的盐析效应,而且Li_2SO_4溶解度较小,在溶解度检测中具有一定的偏差,所以Li_2SO_4单盐溶解度曲线随温度变化趋势较为复杂。通过该体系溶解度规律可知,借助LiCl的盐析效应,可使Li_2SO_4和LiCl达到完全的分离(表6,图5)[28,33,44]。

表6 三元体系(Li_2SO_4-LiCl-H_2O)相平衡多温共饱点组成数据表[28,33,44]

Table 6 The composition of liquid phase at invariant points for the ternary system (Li_2SO_4-LiCl-H_2O) at diverse temperatures[28,33,44]

T/K	液相组成/[w(B)×10²]			平衡固相
	w(LiCl)	$w(Li_2SO_4)$	$w(H_2O)$	
273.15	40.83	0.06	59.11	$Li_2SO_4\cdot H_2O$+$LiCl\cdot 2H_2O$
288.15	43.97	0.15	55.88	$Li_2SO_4\cdot H_2O$+$LiCl\cdot 2H_2O$
298.15	45.52	0.02	54.46	$Li_2SO_4\cdot H_2O$+$LiCl\cdot 2H_2O$
308.15	46.51	0.057	53.43	$Li_2SO_4\cdot H_2O$+$LiCl\cdot 2H_2O$
333.15	49.3	0.066 5	50.63	$Li_2SO_4\cdot H_2O$+$LiCl\cdot 2H_2O$

除此之外,WANG等[12]采用等温溶解平衡法研究了该体系在273.15 K、288.15 K和308.15 K下的相平衡规律,并与已报道的298.15 K相平衡数据进行比对,该体系在四个温度下均包含一个共饱点,两个单盐结晶区,$Li_2SO_4\cdot H_2O$和$LiBr\cdot 2H_2O$,与LiCl对Li_2SO_4溶解度影响规律一致,LiBr对Li_2SO_4也有较强的盐析效应。当温度升高至323 K时,该体系共饱点平衡固相$LiBr\cdot 2H_2O$脱水变为$LiBr\cdot H_2O$[45,47]。

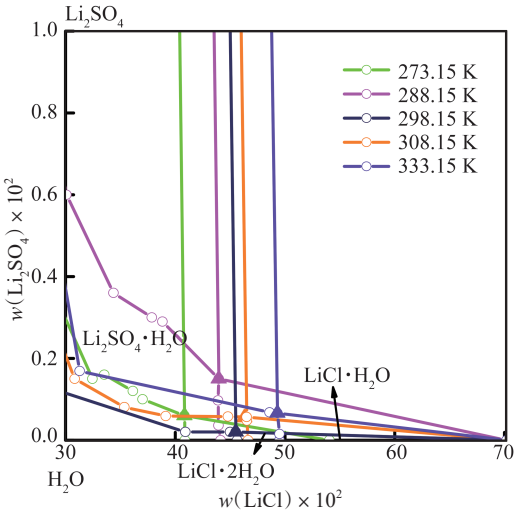


图5 不同温度下三元体系(Li_2SO_4-LiCl-H_2O)相图放大图[28,33,44]

Fig. 5 The phase diagram of the ternary system (Li_2SO_4-LiCl-H_2O) at different temperatures[28,33,44]

上述关于含Li_2SO_4三元水盐体系相平衡研究,详细列举了Na^+、K^+、Mg^{2+}、Rb^+、Cs^+、Cl^-和Br^-在不同温度下对硫酸锂溶解度的影响,且Li_2SO_4易与其他化合物形成复盐,这些基础热力学数据对锂盐的开发及综合利用具有十分重要的意义。

2.3 含氯化锂三元水盐体系

2024年,TAN等[49]测定了Li^+,Na^+,Mg^{2+},Sr^{2+}//Cl^--H_2O及其子体系在不同温度下的相平衡规律。在

273 K 和 288.15 K 时，LiCl-NaCl-H_2O 三元体系包含一个共饱点（NaCl 和 LiCl·$2H_2O$），平衡液相组成为：T = 273 K w(LiCl) =40.31%，w(NaCl) =0.68%；T = 288.15 K(w(LiCl) =43.09%，w(NaCl) =0.37%)。当温度为 298 K、308 K 和 323 K 时，平衡固相 LiCl·$2H_2O$ 变为 LiCl·H_2O，平衡液相组成为：T= 298 K(w(LiCl) = 45.28%，w (NaCl) =0.16%)；T = 308 K (w (LiCl) = 46.96%，w (NaCl) =0.28%)；T = 323 K (w (LiCl) = 48.51%，w(NaCl) = 0.31%)。由上述数据可知，LiCl 和 NaCl 共存时，NaCl 溶解度急剧下降而氯化锂溶解度增大，表明 LiCl 对 NaCl 有盐析作用。因此，在锂资源综合开发中，当体系中存在钠盐时，加入 Cl^-，有利于钠盐析出。三元体系（LiCl-NaCl-H_2O）在 258.15 K、333 K、348 K、348.15 K、358.15 K、363.15 K 和 373.15 K 相平衡规律也被广泛研究（表 2）[16,43,51,54]。在我国众多液矿中，钠、钾和氯含量较高，相关体系相平衡的研究，为液矿资源的综合利用提供了良好的基础数据。

许多学者对三元体系（LiCl-$MgCl_2$-H_2O）在 263.15 K、273.15 K、288.15 K、298.15 K、333 K 和 343.15 K 相平衡数据进行了测定（表 7，图 6），该体系在所研究温度下均包含两个共饱点[13,20,28,49,59]。当 T = 263.15 K 时，平衡固相分别为 $MgCl_2$·$8H_2O$ 和 $MgCl_2$·$6H_2O$ 及 $MgCl_2$·$6H_2O$ 和 LiCl·$2H_2O$，该体系没有固溶体和复盐产生，属于三元体系水合物 I 型相图。当温度升高 10 K 时，有复盐 LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$ 生成，T = 273.15 K 和 288.15 K 时，平衡固相分别为 $MgCl_2$·$6H_2O$ 和 LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$ 及 LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$ 和 LiCl·$2H_2O$。温度继续升高，LiCl·$2H_2O$ 脱水为 LiCl·H_2O，在 T = 298.15 K、333 K 和 343.15 K 时，其单盐结晶区为 $MgCl_2$·$6H_2O$、LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$ 和 LiCl·H_2O。由上述研究结果可知，锂和镁属于对角线元素，LiCl 和 $MgCl_2$ 易形成复盐，且两单盐有多个水合物，在分离两者时，需要综合考虑不同温度的相平衡规律。

表 7　三元体系（LiCl-$MgCl_2$-H_2O）相平衡多温共饱点组成数据表[13,20,28,49,59]

Table 7　The composition of liquid phase at invariant points for the ternary system (LiCl-$MgCl_2$-H_2O) at diverse temperatures[13,20,28,49,59]

T/K	液相组成/[w(B) × 10^2]			平衡固相
	w(LiCl)	w($MgCl_2$)	w(H_2O)	
263.15	6.46	28.17	65.37	$MgCl_2$·$8H_2O$+$MgCl_2$·$6H_2O$
	30.3	9.49	60.21	$MgCl_2$·$6H_2O$+LiCl·$2H_2O$
273.15	28.0	12.4	59.6	$MgCl_2$·$6H_2O$+LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$
	38.0	4.80	57.2	LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$+LiCl·$2H_2O$
288.15	27.14	14.34	58.52	$MgCl_2$·$6H_2O$+LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$
	39.82	5.29	54.89	LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$+LiCl·$2H_2O$
298.15	28.8	14.2	57.0	$MgCl_2$·$6H_2O$+LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$
	40.0	5.74	54.26	LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$+LiCl·H_2O
333	19.31	24.57	56.12	$MgCl_2$·$6H_2O$+LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$
	35.14	14.08	50.78	LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$+LiCl·H_2O
343.15	20.0	26.4	53.6	$MgCl_2$·$6H_2O$+LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$
	38.2	12.3	49.5	LiCl·$MgCl_2$·$7H_2O$+LiCl·H_2O

三元体系（LiCl-$CaCl_2$-H_2O）在不同温度下相图及各盐的结晶形式较为复杂。在 273.15 K 和 283.15 K 时，有四个单盐结晶区，分别为 LiCl·$2H_2O$、LiCl·$CaCl_2$·$5H_2O$、$CaCl_2$·$4H_2O$ 和 $CaCl_2$·$6H_2O$[60,61]；在 298.15 K 时，结晶区中 LiCl·$2H_2O$ 转变为 LiCl·H_2O[63]；而在 288.15 K 时，有三个单盐结晶区，$CaCl_2$·$4H_2O$ 结晶区消失，结晶区为 LiCl·$2H_2O$、LiCl·$CaCl_2$·$5H_2O$ 和 $CaCl_2$·$6H_2O$[62]。当温度升高至 313.15 K 时，

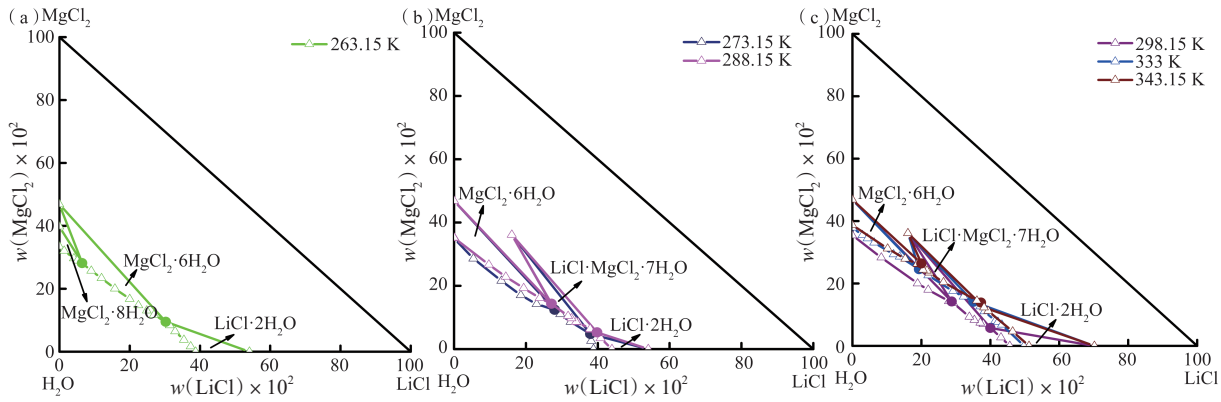


图 6　不同温度下三元体系（LiCl-$MgCl_2$-H_2O）相图[13,20,28,49,59]

Fig. 6　The phase diagram of the ternary system (LiCl-$MgCl_2$-H_2O) at different temperatures[13,20,28,49,59]

复盐 $LiCl·CaCl_2·5H_2O$ 消失，结晶区为 $LiCl·H_2O$、$CaCl_2·2H_2O$ 和 $CaCl_2·4H_2O$[28]；当温度为 323.15 K 和 348.2 K 时，该体系仅包含一个共饱点，平衡固相为 $LiCl·H_2O$ 和 $CaCl_2·2H_2O$[61,64]。由上述研究结果可知，从 283.15 K 升高至 298.15 K 时，$LiCl·2H_2O$ 失水变为 $LiCl·H_2O$，氯化钙存在 $CaCl_2·6H_2O$、$CaCl_2·4H_2O$ 和 $CaCl_2·2H_2O$ 三种结晶形式。LI 等[81]研究表明，303.35 K 时，$CaCl_2·6H_2O$ 失水为 $CaCl_2·4H_2O$，316.82 K 时，$CaCl_2·4H_2O$ 失水为 $CaCl_2·2H_2O$。在该三元体系中，273.15 K、283.15 K 和 298.15 K 时，存在 $CaCl_2·4H_2O$ 和 $CaCl_2·6H_2O$；288.15 K，存在 $CaCl_2·6H_2O$；313.15 K 时，存在 $CaCl_2·2H_2O$ 和 $CaCl_2·4H_2O$；323.15 K 和 348.2 K 时，以 $CaCl_2·2H_2O$ 形式存在。由此可见，除温度外，共存锂离子也会影响氯化钙的结晶形式。此外，三元体系（LiCl-$SrCl_2$-H_2O）和（LiCl-LiBr-H_2O）不同温度的相图和平衡溶液的物理化学性质也被研究和报道（表 2）。

由以上论述可知，不同阳离子（Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}）及温度对 LiCl 的溶解度影响较大，且 LiCl 含有结晶水，易形成复盐（$LiCl·CaCl_2·5H_2O$、$LiCl·MgCl_2·7H_2O$），相关水盐相图为高效分离锂盐提供了基础支撑。

2.4 含溴化锂三元水盐体系

三元体系 LiBr-NaBr-H_2O 在 273 K、288.15 K、298.15 K、308 K、323.15 K、348.15 K、373.15 K、398.15 K 和 423.15 K 的相图对比图和多温共饱点组成如图 7、表 8 所示，该体系无复盐和固溶体生成，属于三元体系水合物 Ⅱ 型相图[71-76]。在 273 ~ 308 K，该体系包含两个共饱点、三条单盐溶解度曲线和三个固相结晶区，且 LiBr 对 NaBr 有盐析作用；323.15 K，相图与上述温度相图趋势大致相同，平衡固相 $LiBr·2H_2O$ 失水为 $LiBr·H_2O$；随着温度升高至 348.15 K 时，该体系包含一个共饱点，$NaBr·2H_2O$ 结晶区消失；随着温度进一步升高，共饱点处 NaBr 和 LiBr 溶解度呈逐渐增大趋势，体系包括两个结晶区。在研究温度下，该体系 $LiBr·2H_2O$ 和 $LiBr·H_2O$ 结晶区面积很小，说明 LiBr 很难通过结晶的形式析出。

YE 等[9]采用等温溶解平衡法开展了 LiBr-KBr-H_2O

表 8 三元体系（LiBr-NaBr-H_2O）相平衡多温共饱点组成数据表[71-76]

Table 8 The composition of liquid phase at invariant points for the ternary system (LiBr-NaBr-H_2O) at diverse temperatures[71-76]

T/K	液相组成/[w(B) × 10²]			平衡固相
	w(LiBr)	w(NaBr)	w(H_2O)	
273	57.47	0.57	41.96	NaBr+LiBr·2H_2O
	44.34	4.97	50.69	NaBr+NaBr·2H_2O
288.15	58.81	0.56	40.63	NaBr+LiBr·2H_2O
	40.72	8.69	50.59	NaBr+NaBr·2H_2O
298.15	60.6	0.898	38.502	NaBr+LiBr·2H_2O
	33.6	16.4	50	NaBr+NaBr·2H_2O
308	63.12	0.65	36.23	NaBr+LiBr·2H_2O
	26.17	24.11	49.72	NaBr+NaBr·2H_2O
323.15	63.65	0.75	35.6	NaBr+LiBr·H_2O
	19.27	32.39	48.34	NaBr+NaBr·2H_2O
348.15	66.04	1.00	32.96	NaBr+LiBr·H_2O
373.15	68.60	1.19	30.21	NaBr+LiBr·H_2O
398.15	71.21	2.08	26.71	NaBr+LiBr·H_2O
423.15	73.29	3.25	23.46	NaBr+LiBr·H_2O

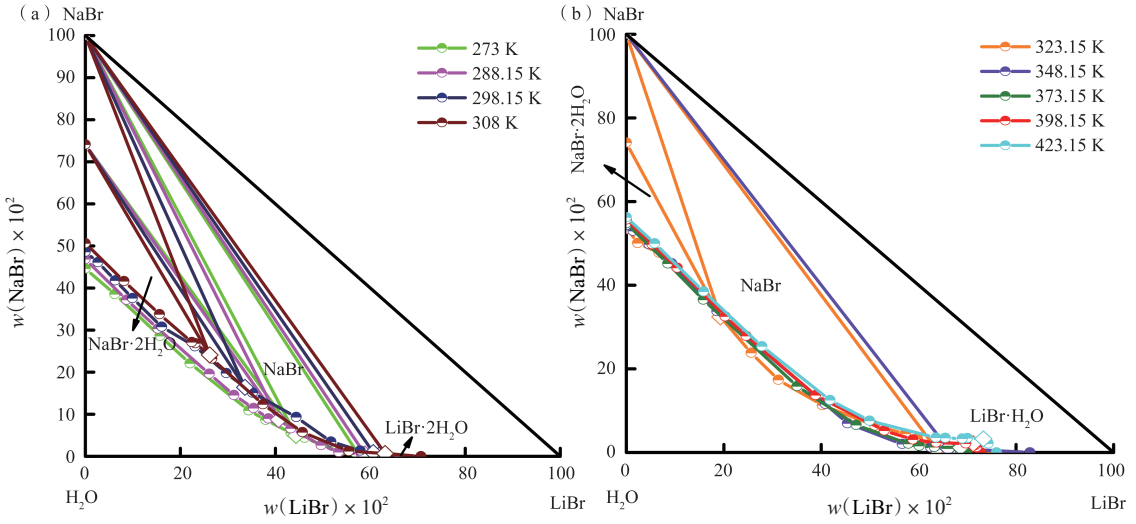


图 7 不同温度下三元体系（LiBr-NaBr-H_2O）相图[71-76]

Fig. 7 The phase diagram of the ternary system (LiBr-NaBr-H_2O) at different temperatures[71-76]

三元体系在273 K和308 K的相平衡研究，该体系有一个共饱点、两条单盐溶解度曲线和两个结晶区（LiBr·$2H_2O$和KBr），平衡液相组成为：T = 273 K（w(LiBr) = 57.54%，w(KBr) = 1.07%）；T = 308 K（w(LiBr) = 62.74%，w(KBr) = 2.13%）。随后，QI等[72]、CUI等[73,76]和NIE等[11,75]开展了该体系在288.15 K、298.15 K、323.15 K、348.15 K、373.15 K、398.15 K和423.15 K的相平衡研究，288.15 K和298.15 K与273 K和308 K相平衡规律大致一样，平衡液相组成为T = 288.15 K（w(LiBr) =58.50%，w(KBr) =1.41%）；T = 298.15 K（w(LiBr) =59.4%，w(KBr) = 0.830%）。当温度升高至323.15 K时，平衡固相由LiBr·$2H_2O$和KBr变为LiBr·H_2O和KBr，平衡液相组成为T = 323.15 K（w(LiBr) = 63.55%，w(KBr) =2.86%）；T = 348.15 K（w(LiBr) = 63.68%，w(KBr) = 3.66%）；T = 373.15 K（w(LiBr) = 64.64%，w(KBr) = 5.56%）；T = 398.15 K（w(LiBr) = 66.23%，w(KBr) = 8.95%）；T = 423.15 K（w(LiBr) = 65.89%，w(KBr) = 14.19%）。该体系与LiBr-NaBr-H_2O三元体系相图相似，体系中LiBr结晶区面积极小，溶解度较大。

除此之外，研究学者开展了含LiBr三元体系（LiBr-$MgBr_2$-H_2O）、（LiBr-$CaBr_2$-H_2O）和（LiBr-$SrBr_2$-H_2O）不同温度下相平衡研究，建立了多离子多温度相平衡规律。总结含LiBr相关相平衡研究可以发现，在多组分和多温度体系下LiBr溶解度较大，很难从溶液中结晶析出。

综上所述，国内外关于含锂三元水盐体系相平衡研究已取得了较好的成果，对我国锂资源的提取和开发具有理论指导意义，但仍需补充和扩展其他离子（如阴离子OH^-、NO_3^-及阳离子H^+、Ba^{2+}、Rb^+、Cs^+等）对含锂化合物溶解度的影响规律。

3　结论与展望

3.1　结论

通过梳理含锂化合物二元及三元相图取得的成果，为液态锂资源的分离提取工艺提供了基础支撑。典型锂盐溶解度主要是与温度和共存离子相关，如二元体系中，Li_2SO_4和Li_2CO_3呈逆溶解度特性，而LiCl和LiBr则随温度升高溶解度增加；在三元体系中，易有复盐生成，如$Li_2SO_4·3Na_2SO_4·12H_2O$、$Li_2SO_4·Na_2SO_4$、$LiCl·MgCl_2·7H_2O$，也存在盐析盐溶效应，这些均是影响锂分离效率的因素。含锂相平衡的研究已取得了重要进展，但相同温度下不同来源数据存在差异，经过文献比较和分析，本文认为主要有四个方面的原因：（1）相平衡实验达到热力学平衡状态的判断标准不一致。含锂水盐体系，尤其是涉及复盐或固溶体的体系，达到热力学平衡的速度较为缓慢，大多研究是以连续测定溶液浓度不变为依据，但其连续测定之间的间隔时间、达到平衡的时间及体系静止的时间存在差异。（2）平衡固相难以准确鉴定。早期部分研究仅仅通过测定溶液溶解度绘制相图，对平衡固相缺少确认，导致溶解度数据存在偏差。（3）所用试剂与实验操作中的差异。所用锂盐的纯度、结晶水含量等，在高温实验中，对于溶解度较大的锂盐，极易析盐，造成取样困难，并且可能出现的溶剂蒸发及二氧化碳吸收等因素，在文献中阐述不详，可能对溶解度产生影响。（4）分析误差。当平衡溶液中锂离子浓度相对较低时，不同分析方法（如原子吸收光谱法与ICP-OES法）的检测下限、精密度以及可能存在的基体干扰效应会带来差异，从而造成溶解度存在偏差。

3.2　展望

随着锂资源需求的激增，为解决我国低品位资源高效提取的难点，含锂相平衡研究可从两个方面进行展开。

（1）提升相平衡实验手段的精确度。从实验操作、平衡液相溶解度测定和固相原位表征入手，相图实验操作标准化，并统一离子检测方法，加强精确溶解度测定；结合原位表征手段，如同步辐射XRD、拉曼光谱、DSC-FTIR等，丰富固溶体、复盐与平衡固相鉴定方法，监测固液转化过程中的固溶体与复盐形成过程，获取动态的实验数据，提升相平衡研究的精确度。

（2）与人工智能交叉融合。通过对已有相图数据进行输入训练，构建溶解度与温度、组分等变量关系，对复杂体系进行预测，减少相平衡实验人力物力的投入；基于系统整理含锂水盐体系，与提锂工艺融合，控制结晶过程，预测最佳锂盐结晶路线，减少杂质离子干扰，获得高纯锂盐。

参考文献

[1]　ARSHAD F, LIN J, MANURKAR N, *et al*. Life cycle assessment of lithium-ion batteries: a critical review[J]. Resources,

Conservation and Recycling, 2022, 180: 106164.
[2] GROSjEAN C, MIRANDA P H, PERRIN M, *et al*. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2012, 16: 1735-1744.
[3] 谭政, 詹鸿龙, 乔英钧, 等. 尖晶石型锰系锂离子筛的研究进展[J]. 盐湖研究, 2025, 33(3): 114-129.
[4] ZHAO Y F, ZHUANG Y, LAI X F, *et al*. High stability titanium adsorbents for lithium recovery from alkaline salt lake brine: a long-term pilot study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(38): 16521-16528.
[5] 朱永杰, 徐国旺, 朱朝梁, 等. MOFs基材料在卤水提锂方面的研究进展[J]. 盐湖研究, 2025, 33(2): 1-11.
[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, 2020.
[7] 李昱昀, 徐盛, 程先明, 等. 硫酸镁亚型盐湖卤水生产硫酸钾工艺计算模型[J]. 盐湖研究, 2025, 32(6): 32-40.
[8] HAYNES W M. CRC Handbook of chemistryand physics[M]. London: CRS Press, 2014.
[9] YE C, WU Z Z, SANG S H, *et al*. Solid-Liquid phase equilibria of ternary system KBr-LiBr-H_2O at 273 and 308 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, 64(12): 5288-5294.
[10] ZHANG X P, XU M Q, ZHENG H, *et al*. Solid-Liquid phase equilibria in the ternary system LiBr-$Li_2B_4O_7$-H_2O at 273.15, 298.15, and 323.15 K[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2022, 96(1): S58-S67.
[11] NIE G L, CUI R Z, LI W. Stable phase equilibria of the quaternary system LiBr-NaBr-KBr-H_2O and the ternary system LiBr-KBr-H_2O at 323.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2023, 68(1): 229-235.
[12] WANG Y D D, SANG S H, ZHANG H Z, *et al*. Measurements and thermodynamic model on the solid-liquid phase equilibria of the ternary system LiBr-Li_2SO_4-H_2O at multitemperatures [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2024, 69(11): 4104-4113.
[13] ZHAO L R, LINGHU S Y, SANG S H, *et al*. Solid-Liquid equilibria in the ternary systems LiCl-$MgCl_2$-H_2O and $SrCl_2$-$MgCl_2$-H_2O at 333 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020, 65(11): 5275-5282.
[14] CUI R Z. Solubility measurement and prediction of phase equilibria in the quaternary system LiCl + NaCl + KCl + H_2O and ternary subsystem LiCl + NaCl + H_2O at 288.15 K[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(8): 2137-2141.
[15] YU X P, WANG H, GUO Y F, *et al*. Phase equilibrium and solvation effect of the ternary mixture solvent system (LiCl + CH_3OH + H_2O) at 298.15, 308.15 and 318.15 K[J]. Journal of Solution Chemistry, 2019, 48(4): 515-527.
[16] WANG S Q, GUO Y F, LIU D F, *et al*. Phase equilibria in system LiCl-NaCl-H_2O at 308 and 348 K[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, 90(13): 2532-2537.
[17] DEAN J A. Lange's handbook of chemistry[M]. McGraw-Hill Book Company, 1985.
[18] SMOTROV M P, CHERKASOV D G, KURSKII V F, *et al*. Topological transformation of the phase diagram of the lithium nitrate-water-acetonitrile ternary system within the range of −20 to 50°C[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 59(9): 1015-1025.
[19] GAO D L, WANG Q, GUO Y F, *et al*. Solid-Liquid phase equilibria in the aqueous ternary system Li_2SO_4+$LiBO_2$+H_2O at T = 288.15 and 298.15 K[J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 371: 121-124.
[20] 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.
[21] JI Z Y, PENG J L, YUAN J S, *et al*. Stable phase equilibria in the ternary system (Na_2SO_4+Li_2SO_4+H_2O) at 308.15 K and 313.15 K[J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 397: 81-86.
[22] GE H W, WANG M, ZHAO Y J, *et al*. Solid-Liquid phase equilibria of the aqueous ternary system (Li_2CO_3 + Na_2CO_3 + H_2O) at (278.15 to 308.15) K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020, 65(11): 5553-5558.
[23] YANG M M, JIANG J, GAO C, *et al*. Solubilities, densities, refractive indices, and pH values of ternary systems (LiCl + Li_2CO_3 + H_2O) and (Li_2SO_4 + Li_2CO_3 + H_2O) at 288.15 K[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2021, 66(14): 2116-2122.
[24] 桑世华, 殷辉安, 唐明林, 等. (Na_2CO_3 + Li_2CO_3 + H_2O)三元体系288 K相平衡研究[C], 第十二届全国相图学术会议论文集, 2004.
[25] 伍倩, 乜贞, 卜令忠, 等. 盐湖卤水Li^+, Na^+/CO_3^{2-}-H_2O三元体系298.15 K稳定相平衡研究[J]. 化工矿物与加工, 2018, 47(2): 15-18.
[26] 殷辉安, 桑世华, 唐明林, 等. K_2CO_3-Li_2CO_3-H_2O三元体系288 K相平衡研究[C], 第十二届全国相图学术会议论文集, 2004.
[27] 伍倩, 乜贞, 卜令忠, 等. 三元体系Li^+, K^+/CO_3^{2-}-H_2O 298.15K稳定相平衡研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(6): 28-31.
[28] SILCOCK H. Solubilities of inorganic and organic compounds [M]. London: Pergamon Press, 1979.
[29] WANG D Y, HE J Y, JIANG J, *et al*. Solubilities, densities, refractive indices, and pH values in the ternary systems (Li_2SO_4 + Li_2CO_3 + H_2O) and (LiCl + Li_2CO_3 + H_2O) at 308.15 K[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2023, 97(6): 1102-1107.
[30] GUO Y F, LIU Y H, WANG Q, *et al*. Phase equilibria and phase diagrams for the aqueous ternary system (Na_2SO_4 + Li_2SO_4 + H_2O) at (288 and 308) K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2013, 58(10): 2763-2767.
[31] CAMPBELL A N, KARTZMARK E M. The systems Li_2SO_4-K_2SO_4-H_2O and Li_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O at 25 ºC[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1958, 36(1): 171-175.
[32] YU X D, YAO Z H, ZHAO Z X, *et al*. Phase equilibria of aqueous ternary systems Li_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O and Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O at 303.2 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2023, 68(2): 474-482.
[33] 张永明, 张志宏, 崔瑞芝, 等. 三元体系LiCl-Li_2SO_4-H_2O和Li_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O 333.15 K相平衡研究[J]. 盐湖研究, 2022, 30(3): 34-40.
[34] WANG S Q, TANG P, GUO Y F, *et al*. Solid-Liquid phase equilibria in the aqueous ternary system containing lithium, potassium, and sulfate ions at 288.15 K[J]. Acta Geologica Sinica -

English Edition，2014，88(s1)：379-380.
[35] 李冰，王庆忠，李军，等. 三元体系Li^+，K^+(Mg^{2+})/SO_4^{2-}-H_2O 25 ℃相关系和溶液性质的研究[J]. 物理化学学报，1994，10(6)：536-542.
[36] YAO Z，YU X，ZHAO Z，*et al*. Solid-Liquid equilibria (SLE) of the system containing the sulfates of lithium and potassium at 303.2 and 318.2 K[J]. Aquatic Geochemistry，2024，30(3)：273-286.
[37] ZENG Y，LIAO S，WANG K，*et al*. Stable phase equilibria of ternary systems Li^+，Rb^+//SO_4^{2-}-H_2O and Li^+，Cs^+//SO_4^{2-}-H_2O at 273.2 K[J]. ACS Omega，2022，7(51)：48531-48539.
[38] 黄鹏，曾英，吴林鑫，等. 三元体系Li^+，Rb^+//SO_4^{2-}-H_2O 298.2 K稳定相平衡研究[J]. 化工矿物与加工，2018，(10)：10-13.
[39] SHEVCHUK V G. Solubility in the system Li_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2O at 35 ℃[J]. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii，1962，7(10)：2463-2465.
[40] 孙玖. 五元体系Li^+，K^+，Rb^+，Mg^{2+}//SO_4^{2-}-H_2O 298.2 K、323.2 K稳定相平衡研究[D]. 成都：成都理工大学，2019.
[41] 孙玖，王如燕，侯向阳，等. 三元体系Li^+，Cs^+//SO_4^{2-}-H_2O 298 K稳定相平衡研究[J]. 矿产保护与利用，2019，39(2)：59-63.
[42] 黄鹏. 五元体系Li^+，Rb^+，Cs^+，Mg^{2+}//SO_4^{2-}-H_2O 298.2 K、323.2 K稳定相平衡研究[D]. 成都：成都理工大学，2019.
[43] 闫芳宁. 258.15 K下Li^+，Na^+，Mg^{2+}//SO_4^{2-}，Cl^--H_2O体系相平衡及应用研究[D]. 乌鲁木齐：新疆大学，2022.
[44] WANG S Q，HAN X N，JING Y，*et al*. Phase equilibria in the ternary system ($LiCl + Li_2SO_4 + H_2O$) at T = (288.15 and 308.15) K：Experimental determination and model simulation [J]. Journal of Chemical & Engineering Data，2016，61(3)：1155-1161.
[45] ZHANG X P，QIAO C B，WANG F. Solid liquid phase equilibria in the ternary system LiBr-Li_2SO_4-H_2O at 273 and 323 K[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A，2022，96：1917-1924.
[46] 陈运生，郭志箴，韩蔚田. 三元体系LiBr-Li_2SO_4-H_2O在0 ℃时溶解度的研究[J]. 西北大学学报，1959：85-88.
[47] 陈国蓬，李斌，雷鸣，等. 288 K和323 K下三元体系LiBr-Li_2SO_4-H_2O相平衡研究[J]. 化学工程，2022，50(4)：30-34.
[48] LI B，JING X，YUAN J. Phase equilibrium of the quaternary system LiBr-Li_2SO_4-KBr-K_2SO_4-H_2O at 308.15 K [J]. Processes，2022，10(5)：823.
[49] TAN G，SANG S H，ZHENG W，*et al*. Measurements and predictions of phase equilibria of the quinary system LiCl-NaCl-$MgCl_2$-$SrCl_2$-H_2O and its quaternary subsystem LiCl-$MgCl_2$-$SrCl_2$-H_2O at 298.2 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data，2024，69(3)：1219-1236.
[50] WU J X，MIN Z X，XIA L Z. A study on ternary system LiCl-NaCl-H_2O at 0°C[J]. Journal of Northwest University (Natural Science Edition)，1985：43-45.
[51] LOVERA J A，GRABER T A，GALLEGUILLOS H R. Correlation of solubilities for the NaCl+LiCl+H_2O system with the Pitzer model at 15，25，50，and 100 ℃[J]. Calphad，2009，33(2)：388-392.
[52] FARELO F，FERNANDES C，AVELINO A. Solubilities for six ternary systems：$NaCl + NH_4Cl + H_2O$，$KCl + NH_4Cl + H_2O$，$NaCl + LiCl + H_2O$，$KCl + LiCl + H_2O$，$NaCl + AlCl_3 + H_2O$，and $KCl + AlCl_3 + H_2O$ at T = (298 to 333) K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data，2005，50(4)：1470-1477.
[53] LOVERA J，TíjARO-ROjAS R，MERUANE G，*et al*. Prediction of solubilities in the system $Li^+ + Na^+ + K^+ + Cl^- + H_2O$ at 25 °C and industrial process of refining muriate of potash[J]. Journal of Chemical & Engineering Data，2019，64(5)：2027-2035.
[54] 王彦飞，杨超凡，曹迪，等. 多温下三元体系Li^+，Na^+//Cl^--H_2O固液相平衡研究[J]. 无机盐工业，2024，56(1)：33-39.
[55] Янко А П. LiCl-KCl-H_2O 三元体系溶解度的研究(0−100°C)[J]. 北京大学学报，1961，(1)：49-54.
[56] 杨森楠，张子义，李栋婵. 三元体系LiCl-KCl-H_2O和LiCl-$SrCl_2$-H_2O在288.15 K时稳定相平衡研究[J]. 化学工程，2019，47(12)：54-58.
[57] 何春霞. 四元体系Li^+，K^+，Sr^{2+}(Mg^{2+})//Cl^--H_2O及部分子体系的多温相平衡研究[D]. 成都：成都理工大学，2021.
[58] 杨博，马珍，曾英，等. 三元体系Li^+(K^+)，Rb^+//Cl^--H_2O 288.2 K固液相平衡研究[J]. 无机盐工业，2024，56(11)：116-122.
[59] 王继顺，高世扬，刘铸唐. HCl-$MgCl_2$-H_2O和LiCl-$MgCl_2$-H_2O体系在−10 ℃时的相平衡[J]. 应用化学，1992，9(4)：91-94.
[60] WANG X，ZHAO K Y，GUO Y F，*et al*. Experimental determination and thermodynamic model of solid-liquid equilibria in the ternary system ($LiCl + CaCl_2 + H_2O$) at 273.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data，2019，64(1)：249-254.
[61] ZENG D W，XU W F，VOIGT W，*et al*. Thermodynamic study of the system ($LiCl+CaCl_2+H_2O$)[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics，2008，40(7)：1157-1165.
[62] LI L，YUAN F，GUO Y F，*et al*. Experimental and predictive equilibrium thermodynamics of the aqueous ternary system ($LiCl + CaCl_2 + H_2O$) at T = 288.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data，2020，65(9)：4369-4377.
[63] 徐文芳. LiCl +$CaCl_2$ + H_2O体系的热力学性质研究[D]. 长沙：湖南大学，2008.
[64] 孟浩，罗军，任思颖，等. 三元体系LiCl + $CaCl_2$ + H_2O 348.2 K相平衡研究[J]. 矿产保护与利用，2023，6：114-119.
[65] WANG X，ZHAO K Y，GUO Y F，*et al*. Experimental determination and thermodynamic model of solid-liquid equilibria in the ternary system ($LiCl + SrCl_2 + H_2O$) at 273.15 K and its application in industry[J]. Journal of Solution Chemistry，2019，48(4)：528-545.
[66] 张子义. 含锂、钠、钾、钙、锶体系相平衡研究[D]. 天津：河北工业大学，2020.
[67] LI D，MENG L Z，GUO Y F，*et al*. Chemical engineering process simulation of brines using phase diagram and Pitzer model of the system $CaCl_2$-$SrCl_2$-H_2O [J]. Fluid Phase Equilibria，2019，484：232-238.
[68] GUO L J，SUN B，ZENG D W，*et al*. Isopiestic measurement and solubility evaluation of the ternary system LiCl-$SrCl_2$-H_2O at 298.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data，2012，57(3)：817-827.
[69] LI X P，HE C X，GAO Y Y，*et al*. Studies on phase equilibria in the ternary system LiCl-$SrCl_2$-H_2O and the quaternary system KCl-LiCl-$SrCl_2$-H_2O at 308 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data，2019，64(9)：4077-4083.
[70] LI D，LI S S，MENG L Z，*et al*. Solid-Liquid phase equilibria of ternary systems LiCl-LiBr-H_2O and $CaCl_2$-$CaBr_2$-H_2O at 288.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data，2017，62(2)：833-838.
[71] 戚小云. Li^+，Na^+(K^+)，Sr^{2+}//Br^--H_2O四元体系及部分含锂子体

系288 K相平衡研究[D]. 成都:成都理工大学,2020.
[72] QI X Y, HE C X, SANG S H, *et al*. Solid-Liquid equilibria in the quaternary system LiBr-NaBr-KBr-H_2O and its two ternary subsystems at 288.15 K[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering,2021,16(2):e2595.
[73] CUI R Z, LI W, DONG Y P, *et al*. Phase equilibrium and phase diagram for the quaternary system LiBr-NaBr-KBr-H_2O at 298.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2020,65(6):3021-3028.
[74] SANG S H, ZHANG H Z, JIANG P H, *et al*. Studies on phase equilibria of the quaternary system LiBr-KBr-$SrBr_2$-H_2O and ternary system LiBr-NaBr-H_2O at 323 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2022,67(2):500-509.
[75] NIE G L, CUI R Z, LIU Z, *et al*. Solid-Liquid phase equilibria of quaternary system LiBr-NaBr-KBr-H_2O and its subsystems at 348.15 K[J]. ACS Omega,2022,7(50):46594-46601.
[76] CUI R, NIE G, REN H, *et al*. High temperature stable phase equilibria of ternary systems LiBr-NaBr-H_2O and LiBr-KBr-H_2O [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2025, 70: 2879-2889.
[77] CHEN G P, YUAN J S, LIU Z L, *et al*. Measurements of solid-liquid equilibria in quaternary system LiBr-$MgBr_2$-KBr-H_2O and its two ternary systems (LiBr-$MgBr_2$-H_2O and $MgBr_2$-KBr-H_2O) at 288.15 and 308.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2022,67(6):1489-1499.
[78] CHRISTOV C, BALAREW C, PETRENKO S, *et al*. Investigation of the aqueous lithium and magnesium halide systems[J]. Journal of Solution Chemistry,1994,23(5):595-604.
[79] CUI R Z, PENG C W, NIE G L, *et al*. Solid-Liquid equilibria in relevant subsystems of LiBr-NaBr-KBr-$MgBr_2$-$CaBr_2$-H_2O system at 298.15 K[J]. Frontiers in Chemistry,2023,11:01-18.
[80] JIANG P H, HE C X, SANG S H, *et al*. Solid-Liquid equilibria in the ternary system LiBr-$SrBr_2$-H_2O at 273.15, 308.15 and 323.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2020,65(8):3778-3783.
[81] LI D D, ZENG D W, YIN X, *et al*. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. II. NaCl+H_2O, KCl+H_2O, $MgCl_2$+H_2O and $CaCl_2$+H_2O systems[J]. Calphad, 2016,53:78-89.

Progress on Phase Equilibrium of Binary and Ternary Salt-Water Systems Containing Lithium

SUN Kangrui[1,2], LIU Gaoling[3], MA Laibo[2], JIANG Zhenzhen[3], WANG Licong[2], ZHANG Qi[2*], SU Rongxin[1*], WANG Yuqi[2], ZHANG Yi[2]

(1. *School of of Marine Science and Technology, Tianjin University, Tianjin*, 300072, *China*;
2. *Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, Tianjin*, 300192, *China*;
3. *Central Laboratory of Geological Mineral Exploration and Development Bureau of Xizang Autonomous Region, Lhasa*, 850000, *China*)

Abstract: There are rich lithium resources in the salt lakes, seawater and geothermal water, which have excellent development potential and value. Efficient exploitation of lithium resources stands as a core issue for global energy transition and supply chain security. Phase equilibria and phase diagrams of lithium-containing salt-water systems are the fundamental basis for realizing efficient separation and comprehensive utilization of liquid lithium resources. In recent years, the research on phase equilibrium of multi-temperature and multi-component lithium-containing salt-water systems has been continuously deepened. This review systematically summarizes the relevant research progress on the phase equilibria of binary and ternary lithium-containing aqueous salt systems at different temperatures. It analyzes the solubility variation rule of lithium salt including the LiCl, Li_2SO_4, LiBr and Li_2CO_3 under varying ionic compositions (cations Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, anions Cl^-, SO_4^{2-}, Br^-, CO_3^{2-}) and temperature conditions. Meanwhile, the limitations and questions of the current research in lithium-containing salt-water systems are discussed, and solubility from different references at the same temperature show discrepancies, where the mainly reasons are discussed and analysis from four aspects. Based on these findings, the development direction, including phase equilibrium and lithium extraction, is further explored, aiming to provide valuable references for theoretical advancements and technological innovations in this field.

Key words: Phase equilibria; Solubility; Thermodynamics; Salt-Water system; Lithium resources