

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.03.027

四元含锂铷氯化物水盐体系 298.2 K 介稳相平衡研究

陈杰¹, 曾英^{1,2}, 程兴龙¹, 于旭东^{1,2}

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 成都 610059; 2. 攀西战略矿产资源综合利用协同创新中心, 成都 610059)

摘要: 采用等温蒸发法研究了四元含锂铷氯化物体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 下的相平衡关系, 测定了平衡液相的溶解度、密度和折光率. 基于实验数据, 绘制了该四元体系的立体图、干基图、密度-组成图和折光率-组成图. 该四元体系 298.2 K 下的介稳相图由 1 个共饱和点, 3 条单变量曲线和 3 个结晶区 (RbCl 、 NaCl 、 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 组成. 将研究的结果同 $\text{LiCl} + \text{KCl} + \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ 体系进行了对比和分析, 总结 Na^+ 和 K^+ 对三元体系 $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 的影响. 应用折光率计算的的经验公式对实验测定的折光率进行了验证, 其最大绝对误差小于 -0.0090 , 从而证明了实验数据的可靠性.

关键词: 地下卤水; 相平衡; 溶解度; 相图; 铷盐

中图分类号: O642.4 文献标识码: A 文章编号: 0490-6756(2018)03-0579-06

Study on the metastable phase equilibria of the aqueous quaternary system lithium rubidium chloride at 298.2 K

CHEN Jie¹, ZENG Ying^{1,2}, CHENG Xing-Long¹, YU Xu-Dong^{1,2}

(1. College of Materials and Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;
2. Collaborative Innovation Center of Panxi Strategic Mineral Resources Multi-Purpose Utilization, Chengdu 610059, China)

Abstract: In this paper, the phase equilibria of the $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ with quaternary lithium rubidium chloride system at 298.2 K was studied by isothermal evaporation method, and the solubilities, densities and refractive indices of the equilibrated solution were determined experimentally. On the basis of the measured data, the stereo phase diagram, the dry-salt phase diagram, the density vs composition diagram and the refractive index versus composition diagram were constructed. Results show that the quaternary metastable phase diagram at 298.2 K consists of one invariant point, three univariant curves, and three crystallization fields corresponding to single salts sodium chloride (NaCl), rubidium chloride (RbCl), lithium chloride monohydrate ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$). The phase diagrams of the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K were compared and analyzed, and the effects of Na^+ and K^+ in the three system $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ were summarized. Using the empirical formula of refractive index calculation to the theoretical value of refractive index, the maximum absolute error between the calculated and experimental data is less than -0.0090 , which proves the reliability of the experimental data.

Keywords: Underground brine; Phase equilibria; Solubility; Phase diagram; Rubidium salts

收稿日期: 2017-09-11

基金项目: 国家自然科学基金(U1607121, 41473059, 41173071); 成都理工大学青年科学基金(2017QJ04)

作者简介: 陈杰(1991-), 男, 四川平昌人, 硕士, 主要从事水盐体系相平衡的研究. E-mail: 1010851652@qq.com

通讯作者: 曾英. E-mail: zengyster@163.com

1 引言

性能独特的稀碱金属——锂和铷,均是重要的工业原料,广泛地应用在高新领域. 金属锂和含锂化合物具有轻、软、比热大、电荷密度高等特性,可广泛应用于能源新材料、原子反应堆、航天工业等新兴领域^[1]. 特别是锂离子电池的开发和应用,直接推动着数码产品进入了繁荣时期^[2]. 铷作为一种极其重要的稀有化学元素广泛应用于光伏电池、催化剂、特种玻璃生物化学、离子推进火箭、电力激光转换器件等领域^[3]. 在自然界中,固态锂资源常存在于锂云母、锂辉石、磷铝石等固体矿物和卤水中^[4];而铷作为典型的分散性元素,其固态矿物主要以类质同象的形式替代钾原子存在于锂云母中^[5]. 液态锂、铷资源则主要集中在卤水中,逐渐成为现代工业用料的主要来源. 平落地下卤水为氯化物型卤水,该卤水除了高浓度的氯化钠和氯化钾外,还富含 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Rb^+ 、 I^- 、 Br^- 等有用组份^[6],其锂、铷含量均达到工业综合利用的数倍,具重要的开发价值. 为实现卤水中锂、铷资源的高效开发,本文开展了四元含锂铷氯化物体系 Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ // $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 的研究. 研究结果可为平落地下卤水中锂、铷分离提取工艺的制定提供基础热力学数据.

目前,含锂/铷相平衡的研究主要集中在水盐体系,如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ // SO_4^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 288 K^[7]、 Li^+ 、 Na^+ // Cl^- 、 $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 273.15 K^[8] 和 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Mg^{2+} // bo-

rate - H_2O ^[9] 等. 在这之中,曾英、于旭东等对四元体系 $\text{LiCl} + \text{KCl} + \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ 在 298.15 K^[10]、323.15 K^[11]、348.15 K^[12] 的介稳相平衡进行了系统地研究. 结果表明, $\text{LiCl} + \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ 在以上三个温度中均属于简单体系,没有复盐或固溶体的生成;而四元体系 $\text{LiCl} + \text{KCl} + \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ 在以上三个温度中均属于复杂体系,在检测实验过程中析出的固相时,均发现了固体溶液 $[(\text{K}, \text{Rb})\text{Cl}]$ 的形成. 本文采用蒸发法,研究了尚未见文献报道的四元体系 $\text{LiCl} + \text{NaCl} + \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ 在 298.2 K 时的相平衡关系,并绘制了相应的相图.

2 实验部分

2.1 实验试剂和仪器

实验中使用的主要无机化学试剂均为分析纯,其关键信息和纯化方式见表 1. 相平衡实验和分析过程中,使用由四川优普超纯科技有限公司制造的 UPT-II-20T 型纯水机生产的去离子水,其 $\kappa \leq 1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $\text{pH} \approx 6.60$. 等温蒸发中采用由重庆英博仪器公司生产的 SHH-250 型等温蒸发仪(控温范围 258.2 ~ 373.2 K,误差范围: $\pm 0.1 \text{ K}$);折光率的测定采用能与恒温水浴相连的 2WAJ 型阿贝折光仪(精密度: 0.01 %);分析和测量中使用了 AL104 型标准分析天平(Mettler Toledo Instruments Co., Ltd, 量程 110 g, 误差范围: $\pm 0.0002 \text{ g}$), DX-2700 型 X 射线衍射仪(Dandong Instrumental Apparatus Co., Ltd), 5300 V 型 ICP-OES(PerkinElmer Instrument Corp., America, 检出限约为 10^{-9}).

表 1 溶解度和分析测定中使用的化学试剂

Tab. 1 Reagents used in solubility and analytical

Chemical name	Source	Initial purity (w/w %)	Purification method	Final purity (w/w %)	Analytical method	CAS no.
lithium chloride (LiCl)	Chengdu Kelong Chemical Reagent Plant	99.0	calection	99.5	titration with AgNO_3 stand solution for Cl^-	7447-41-8
sodium chloride (NaCl)	Chengdu Kelong Chemical Reagent Plant	99.5	none	99.5	titration with AgNO_3 stand solution for Cl^-	7647-14-5
rubidium chloride (RbCl)	Jiangxi Dongpeng New Materials Co., Ltd.	99.0	calection	99.5	ICP-OES	7791-11-9
silver nitrate (AgNO_3)	Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.	99.8	none	99.8	titration with NaCl stand solution for Ag^+	7761-88-8

2.2 实验方法

介稳相平衡的测定采用等温蒸发法^[13]. 在 298.2 K 下,从次级共饱点加入适量的第三种盐,将所配溶液放入聚四氟乙烯的容器中,待溶解完全后,

再将容器置于等温蒸发仪中进行蒸发过程. 以有固相析出或溶液体积长时间(大于 7 d)不变作为溶液达到饱和的标志. 溶液饱和后进行固液分离,取部分液相测定其密度(密度瓶法)、折光率和溶液组成

(化学或仪器分析方法); 固相采用 X-ray 粉晶衍射进行鉴定^[14]. 将剩余溶液放入等温蒸发仪继续进行蒸发过程, 重复以上操作, 直至溶液蒸干为止.

在使用密度瓶法测定所取溶液的密度时, 需对空气浮力进行校正^[15], 其校正方程如下(单位: $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$):

$$\rho = \frac{m_1 + A}{m_2 - A} \rho_0 \quad (1)$$

$$A = \rho_a \frac{m_2}{\rho_0 - \rho_a} \times 100 \quad (2)$$

其中, $\rho_0 = 0.9982 \text{ g/mL}$, 为 293.15 K 时蒸馏水的密度; A 为空气浮力的校正值; m_1 为填充样品的重力瓶的质量; m_2 是填充蒸馏水的重力瓶的质量; ρ_a

$= 0.0012 \text{ g/mL}$, 为干燥空气在 293.15 K 和 1013.25 hPa 时的密度.

2.3 分析方法

Cl^- : 硝酸银容量法(精密度: 0.30 %)^[16]; $\text{Li}^+ / \text{Na}^+$: 差减法^[17]和 ICP-OES 测定^[18]相结合; Rb^+ : ICP-OES 测定和 STPB-CTAB 返滴定法相结合^[19].

3 结果与讨论

四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 时平衡液相的溶解度、密度、折光率和对应的平衡固相形式列于表 2 中.

表 2 四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 在 298.2 K 的相平衡数据^a

Tab. 2 Data of the equilibrium solution in the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K^a

No.	Density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Refractive index/(n_D)	Equilibrium solutions composition,				Jänecke index of dry salt				Equilibrium Solid Phase
			$w(\text{B}) \times 10^2$				$J(\text{LiCl}) + J(\text{NaCl}) + J(\text{RbCl}) = 100$				
			$w(\text{LiCl})$	$w(\text{NaCl})$	$w(\text{RbCl})$	$w(\text{H}_2\text{O})$	$J(\text{LiCl})$	$J(\text{NaCl})$	$J(\text{RbCl})$	$J(\text{H}_2\text{O})$	
1, A	1.2584	1.4245	42.18	0.10	0.00	57.72	99.83	0.17	0.00	321.45	LiI+NaCl
2	1.2656	1.4230	39.52	0.25	2.99	57.23	96.98	0.45	2.57	330.44	LiI+NaCl
3	1.3054	1.4235	39.88	0.24	8.24	51.64	92.87	0.41	6.73	282.99	LiI+NaCl
4	1.3299	1.4268	37.22	0.25	10.25	52.27	90.79	0.45	8.77	300.03	LiI+NaCl
5	1.3570	1.4400	41.77	0.21	12.69	45.33	90.08	0.33	9.60	230.01	LiI+NaCl
6	1.3703	1.4365	39.23	0.21	14.52	46.04	88.22	0.33	11.45	243.62	LiI+NaCl
7	1.3782	1.4279	34.35	0.25	14.42	50.98	86.77	0.47	12.77	302.98	LiI+NaCl
8	1.3907	1.4287	35.57	0.23	18.47	45.73	84.27	0.40	15.34	254.93	LiI+NaCl
9	1.3960	1.4295	32.01	0.23	19.02	48.74	82.41	0.43	17.16	295.22	LiI+NaCl
10, E	1.4118	1.4310	32.04	0.24	20.87	46.86	81.05	0.44	18.51	278.94	LiI+NaCl+RbCl
11, B	1.4171	1.4324	29.74	0.00	23.22	47.04	78.51	0.00	21.49	292.21	LiI+RbCl
12, C	1.4394	1.3950	0.00	13.54	33.02	53.44	0.00	45.90	54.10	587.65	NaCl+RbCl
13	1.4470	1.3968	0.77	13.47	31.63	54.13	3.57	45.15	51.27	588.91	NaCl+RbCl
14	1.4477	1.3960	1.42	12.87	30.09	55.62	6.66	43.82	49.52	614.46	NaCl+RbCl
15	1.4079	1.3950	2.40	12.82	28.50	56.28	11.08	42.85	46.06	610.47	NaCl+RbCl
16	1.4181	1.3968	3.54	12.58	28.17	55.71	15.70	40.49	43.81	581.66	NaCl+RbCl
17	1.4181	1.3972	3.72	12.35	27.82	56.10	16.57	39.94	43.48	588.54	NaCl+RbCl
18	1.4218	1.3971	3.94	12.30	27.43	56.33	17.52	39.70	42.78	589.63	NaCl+RbCl
19	1.4158	1.3970	4.24	11.91	27.04	56.80	18.98	38.63	42.39	597.74	NaCl+RbCl
20	1.4218	1.3972	4.59	11.79	27.04	56.58	20.28	37.81	41.91	588.55	NaCl+RbCl
21	1.4196	1.3976	5.39	10.92	26.98	56.72	23.66	34.79	41.55	586.40	NaCl+RbCl
22	1.4105	1.3979	6.13	10.47	26.19	57.21	26.78	33.13	40.08	587.67	NaCl+RbCl
23	1.4067	1.3980	7.16	9.51	25.63	57.70	31.07	29.92	39.01	589.31	NaCl+RbCl
24	1.3941	1.3990	9.56	7.55	25.36	57.52	39.95	22.89	37.16	565.68	NaCl+RbCl
25	1.3876	1.3991	10.92	6.32	24.37	58.40	45.40	19.07	35.53	571.56	NaCl+RbCl
26	1.3664	1.3990	12.34	5.24	23.11	59.31	50.91	15.68	33.41	575.54	NaCl+RbCl
27	1.3688	1.4006	14.23	4.44	22.15	59.18	56.43	12.77	30.80	552.40	NaCl+RbCl
28	1.3561	1.4016	15.50	3.60	21.45	59.45	60.47	10.19	29.34	545.90	NaCl+RbCl
29	1.3426	1.4035	18.44	2.56	20.62	58.38	66.98	6.76	26.26	499.03	NaCl+RbCl
30	1.3547	1.4087	21.45	1.16	20.06	57.32	73.14	2.87	23.98	459.92	NaCl+RbCl
32	1.3656	1.4149	24.00	1.05	21.16	53.78	74.58	2.36	23.05	393.24	NaCl+RbCl

^a Note: Standard uncertainties u are $u(T) = 0.10 \text{ K}$; $u_r(\rho) = 0.05$; $u_r(\rho) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-4}$; $u_r(n_D) = 1.0 \times 10^{-4}$; $w(\text{B}) = \text{mass fraction of B}$; LiI = $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

根据表 2 中的数据,绘制出了这个体系在 298.2 K 时的溶解度立体图(图 1)、干盐相图(图 2)、密度-组成图(图 3)和折光率-组成图(图 4). 其中图 5 为该四元体系共饱和点 E 的固相 X-ray 粉末衍射图.

点,对应 3 个平衡固相盐和 1 个平衡液相. 其平衡固相分别为 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 和 RbCl ;平衡液相组成为 $w(\text{LiCl})=32.04\%$ 、 $w(\text{NaCl})=0.24\%$ 、 $w(\text{RbCl})=20.87\%$ 、 $w(\text{H}_2\text{O})=46.86\%$. 曲面 XCZBYAE 为该体系的饱和液相曲面,该曲面之上为不饱和溶液相区,之下为固液共存相区.

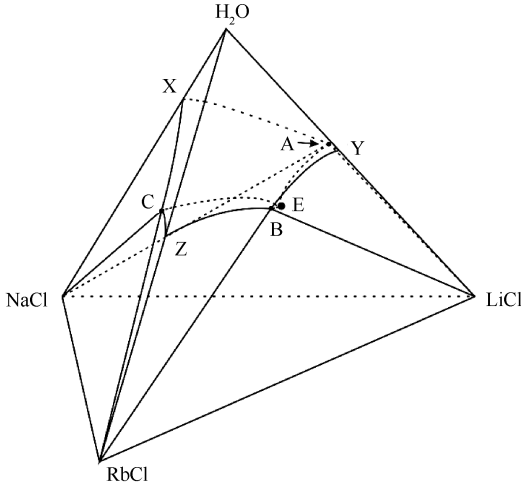


图 1 四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 在 298.2 K 时的立体相图

Fig.1 Stereo diagram of the quaternary system $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

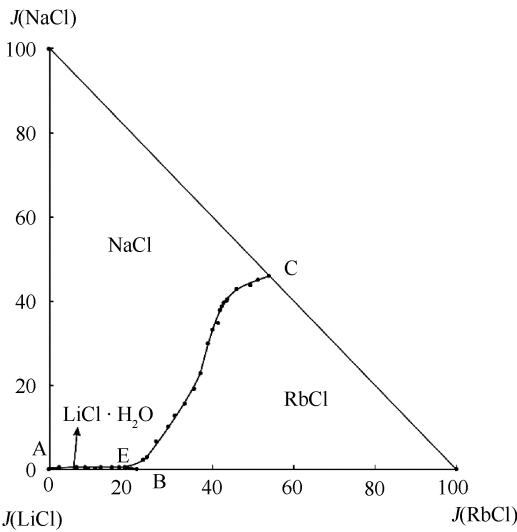


图 2 四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 在 298.2 K 时的干基相图

Fig.2 Dry-salt phase diagram of the quaternary system $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

图 1 中的 X、Y、Z 分别为 NaCl 、 LiCl 和 RbCl 在 298.2 K 时的二元共饱和点. A、B、C 分别为三元体系 $\text{LiCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl} + \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaCl} + \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ 的三元共饱和点. E 为四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 的四元共饱和

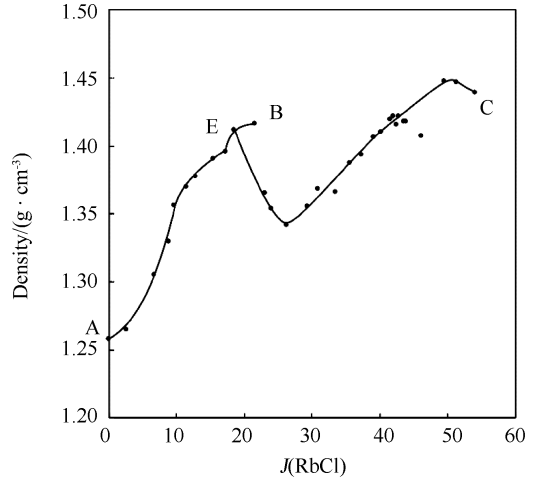


图 3 四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 在 298.2 K 平衡溶液的密度-组成关系

Fig.3 Density vs composition of the equilibrium solution in the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

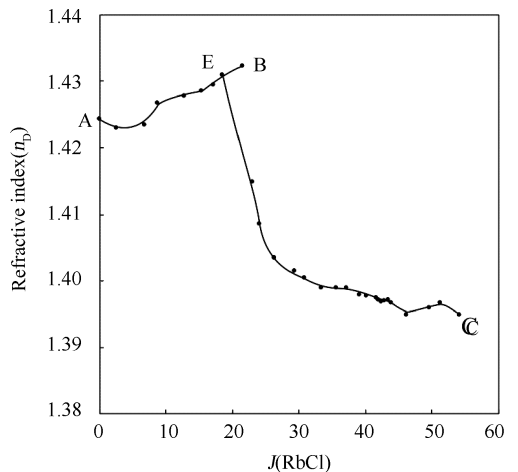


图 4 四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 在 298.2 K 平衡溶液的折光率-组成关系

Fig.4 Refractive index versus composition of the equilibrium solution in the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 在 298.2 K 时的干基相图由 3 个三元共饱和点(A、B 和 C);3 条单变量曲线(AE、BE 和 CE);3 个单盐结晶区域($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 和 RbCl);1 个四元

共饱和点 E(LiCl · H₂O + NaCl+RbCl) 组成. 在图 2 中, NaCl 的结晶区域最大, 表现出良好的结晶性能; 而 LiCl 受较小的离子半径和较高的水合能的影响, 在同族氯化物的盐中溶解度最大, 在相图中结晶区域最小.

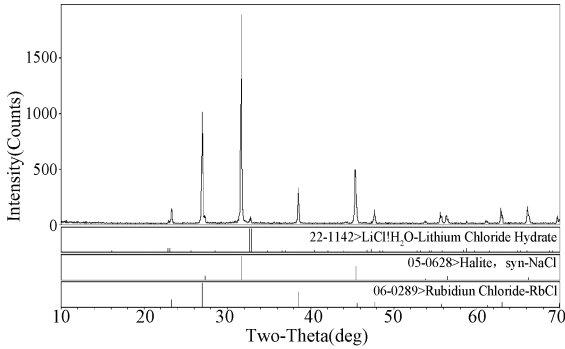


图 5 共饱和点 E 的 X-ray 粉晶衍射图
Fig. 5 X-ray diffraction pattern of the cosaturated solid phase at the invariant point E (LiCl · H₂O, NaCl and RbCl)

等温蒸发过程中平衡液相的密度和折光率的测定数据见表 2. 根据表 2 中的数据, 绘制了氯化铷组成与溶液密度(图 3)和折光率(图 4)之间对应变化关系. 在图 3 中, 从三元共饱和点 A 到 B 的蒸发过程中, 随着 $J(\text{RbCl})$ 的增加, 溶液密度呈上升趋势; 从共饱和点 C 到 E 的过程中, 随着 $J(\text{RbCl})$ 的减少, 溶液密度呈先下降后上升的趋势. 折光率—组成图(图 4)中, A 到 B 变化同密度大致相同, 只是走势更缓; 而 C 到 E 的过程中, 折光率变化趋势相反.

四元体系 $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 的介稳相平衡已见报道^[10], 通过与本文研究体系的相图进行对可知: KCl 与 RbCl 在水溶液中能形成完全固溶体, 而 NaCl 与 RbCl 则不能, 其原因可能是相差较大的离子半径形成固溶体更难; 在 $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系中 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结晶区域更大, 则是由在三元子体系中 $\text{LiCl} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ 的共饱和点较 $\text{LiCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 共饱和点中 LiCl 的含量更多引起的.

应用折光率计算的公式^[20]对该体系的折光率进行了计算, 其公式如下:

$$\ln \frac{n_D}{n_{D0}} = \sum A_i \times w_i$$

其中, n_D 和 n_{D0} 分别表示溶液和纯水在 298.2 K 时的折光率, $n_{D0} = 1.33250$. w_i 是溶液中第 i 种成分的质量分数. A_i 是溶液中第 i 种成分的折光率系数, 可从该成分二元体系饱和和溶液时的折光率求得. 在

298.2 K 时 LiCl、NaCl 和 RbCl 的 A_i 值分别为 0.0016300、0.0013188 和 0.0008473. 运用上面的经验公式和系数, 计算了平衡溶液的密度, 其结果见表 3. 将实验值与计算值进行了相比, 最大绝对误差小于 -0.0090, 从而证明了实验数据的可靠性.

表 3 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 在 298.2 K 时折光率的计算值和实验值的对比

Tab. 3 Comparison of the calculated and experimental values of refractive indices in the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

No.	$w(\text{RbCl})$	Refractive index		
		Experimental	Calculated	Absolute error
1, A	0.00	1.4245	1.4275	-0.0030
2	2.99	1.4230	1.4253	-0.0023
3	8.24	1.4235	1.4324	-0.0089
4	10.25	1.4268	1.4287	-0.0019
5	12.69	1.4400	1.4422	-0.0022
6	14.52	1.4365	1.4385	-0.0020
7	14.42	1.4279	1.4270	0.0009
8	18.47	1.4287	1.4347	-0.0060
9	19.02	1.4295	1.4271	0.0024
10, E	20.87	1.4310	1.4294	0.0016
11, B	23.22	1.4324	1.4265	0.0059
12, C	33.02	1.3950	1.3950	0.0000
13	31.63	1.3968	1.3950	0.0018
14	30.09	1.3960	1.3935	0.0025
15	28.50	1.3950	1.3938	0.0012
16	28.17	1.3968	1.3955	0.0013
17	27.82	1.3972	1.3951	0.0021
18	27.43	1.3971	1.3951	0.0020
19	27.04	1.3970	1.3946	0.0024
20	27.04	1.3972	1.3951	0.0021
21	26.98	1.3976	1.3953	0.0023
22	26.19	1.3979	1.3952	0.0027
23	25.63	1.3980	1.3951	0.0029
24	25.36	1.3990	1.3967	0.0023
25	24.37	1.3991	1.3963	0.0028
26	23.11	1.3990	1.3961	0.0029
27	22.15	1.4006	1.3978	0.0028
28	21.45	1.4016	1.3983	0.0033
29	20.62	1.4035	1.4021	0.0014
30	20.06	1.4087	1.4057	0.0030
32	21.16	1.4139	1.4127	0.0012

4 结 论

本文采用等温蒸发法对四元体系 Li^+ 、 Na^+ 、 $\text{Rb}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 在 298.2 K 时的介稳相平衡进行了研究. 298.2 K 下该四元体系无复盐或固体生成, 其介稳相图存在 1 个共饱和点 ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{RbCl}$), 3 条单变量曲线, 3 个结晶相区 ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 和 RbCl). LiCl 在该四元体系中结晶区最小, 溶解度最大, NaCl 的结晶区域最大, 溶解度最小.

参考文献:

- [1] 何启贤. 世界锂金属资源开发利用现状及其市场前景分析[J]. 轻金属, 2011, 09: 3.
- [2] 冀康平. 锂资源的开发与利用[J]. 无机盐工业, 2005, 37: 7.
- [3] 李静萍, 许世红. 长眼睛的金属-铯和铷[J]. 化学世界, 2005, 46: 85.
- [4] Isaacs A. The macmillan concise encyclopedia [M]. London: Macmillan press, 2002.
- [5] 单志强, 舒新前, 冯吉福, 等. 铷及其化合物制备技术研究进展[J]. 金属功能材料, 2013, 20: 63.
- [6] 李大伟, 桑世华, 崔瑞芝, 等. 三元体系 $\text{MgCl}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 323K 及 348K 相平衡[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2015, 52: 638.
- [7] Zeng Y, Ling X F, Ni S J, *et al.* Study on the metastable equilibria of the salt lake brine system $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ at 288 K [J]. J Chem Eng Data, 2007, 52: 164.
- [8] Yu X D, Zeng Y, Mu P T, *et al.* Thermodynamics phase equilibria for the system containing lithium, sodium, chloride, and carbonate in aqueous solution at 273.15 K [J]. J Chem Eng Data, 2013, 58: 2799.
- [9] 于旭东. 四川平落深层富钾铷硼卤水五元体系相平衡研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014.
- [10] 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 [J]. J Chem Eng Data, 2012, 57: 127.
- [11] 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 Equilib, 2013, 358: 131.
- [12] Yin Q H, Zeng Y, Yu X D, *et al.* Metastable phase equilibrium in the quaternary system $\text{LiCl} + \text{KCl} + \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ at 348.15 K [J]. J Chem Eng Data, 2013, 58: 2875.
- [13] 金作美, 肖显志, 梁式梅. (Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+}), (Cl^- 、 SO_4^{2-}), H_2O 五元系统介稳平衡的研究[J]. 化学学报, 1980, 38: 11.
- [14] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [15] 陈浩云, 陈红. 化学试剂-密度测定通用方法(GB/T 611-2006)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [16] Yin Q H, Mu P T, Tan Q, *et al.* Phase equilibria for the aqueous reciprocal quaternary system Rb^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$, Borate- H_2O at 348 K [J]. J Chem Eng Data, 2014, 59: 2237.
- [17] 任效京, 黄雪莉. 273.15K 下四元体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 相平衡研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48: 13.
- [18] Tan Q, Zeng Y, Mu P T, *et al.* Stable phase equilibrium of aqueous quaternary system Li^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Borate} - \text{H}_2\text{O}$ at 348 K [J]. J Chem Eng Data, 2014, 59: 4173.
- [19] 尚传胜, 安莲英, 胡子文. 电感耦合等离子体发射光谱法测定卤水中铷[J]. 化学研究与应用, 2012, 24: 642.
- [20] Yu X D, Zeng Y. Metastable phase equilibria in the aqueous ternary systems $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KCl} + \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ at 323.15 K [J]. J Chem Eng Data, 2010, 55: 5771.