

五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (NaCl 饱和) 在 288 K 时相平衡研究

桑世华^{1,*}, 岑雨秋¹, 高云云¹, 崔瑞芝²

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059;

2. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008)

摘要:合理开发利用四川盆地地下卤水资源,对卤水体系开展多温相平衡与相图的研究具有重要意义。本文通过等温溶解平衡法对在 288 K 时五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (NaCl 饱和)进行了相平衡实验研究,运用化学分析法以及 X-ray 粉晶衍射法分别确定了在 288 K 温度条件下该体系的平衡液相和平衡固相组成。通过固液相平衡实验数据,绘制了该五元体系以 NaCl 为饱和区域的干盐相图、含水量图以及氯化钠含量变化图。研究结果表明在 288 K 且 NaCl 饱和条件下,该五元体系干盐相图含有 2 个五元共饱和点、5 条等温溶解度曲线和 4 个固相结晶区 (KCl 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。固相结晶区 KCl 在该干盐相图中面积最大,其次是 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,而 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区面积最小,说明 KCl 在饱和溶液中的溶解度较小,易析出而得到分离,而 MgCl_2 的溶解度最大,难以从饱和溶液中结晶析出,且 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对 KCl 和 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 有强烈盐析作用。通过对本体系热力学相平衡实验研究和多温相平衡的对比讨论,揭示了钾铯镁等含氯化物卤水体系在多温相平衡与相图条件下的结晶析盐规律,为液态矿产资源开发利用提供理论指导。

关键词:地下卤水;等温溶解平衡法;相平衡;溶解度;氯化物

中图分类号:O642.542

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2022)04-0030-11

具有一定矿化度的卤水是天然环境中由成盐的元素不断积累形成的液态矿产资源,根据范特霍夫早期的研究表明,盐类沉积成矿作用是由于海水体系多相平衡的结果^[1]。大部分地表的盐类来源是海水,海水的盐可以形成盐类矿床、盐湖和地下卤水。中国是世界上地下卤水资源较为发达的国家,分布范围广、数量多、资源丰富、富含稀有元素等有用组分^[2]。其中,四川盆地作为产盐发源地,历史悠久,因井卤资源颇丰而闻名于世^[3]。四川盆地地下卤水品质优良,其中以三叠系储卤层系地下卤水中矿质元素最为丰富,其储卤层的地下卤水矿化度大于 150 g/L,甚至部分卤层矿化度高达 382 g/L,其卤水已经接近饱和,根据地质勘探可知地下卤水总储量高达 19 600 亿立方米^[4]。由此可见,四川盆地地下卤水是一种

高矿化度的重要液态矿产资源,卤水中含丰富的 NaCl ,同时富含硼、钾、溴、铯、锂、镁等多种有用组分,对其进行高效开发利用可为社会带来巨大的经济价值。钾、镁盐常伴生于卤水资源中,钾盐主要应用于农肥和工业,而镁资源可用于制备金属合金及各种高附加值的镁系产品;液态铯矿储量丰富,铯广泛应用于电子、能源、冶金、医药、汽车、航空和磁性材料等领域^[5-6]。

在卤水资源开发过程中,需要运用相平衡知识,通过对相图的研究分析,将其用于相分离工艺,从而得到相应的矿物质盐^[7]。国内外学者对含钾、含铯的氯化物体系进行了一系列的相平衡研究,例如 Richards、Menzies、Benrath、Lutz 等先后对多温条件下 $\text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中氯化铯在溶液中的存在形式进行了研究,发现存在 $\text{SrCl}_2 \cdot$

收稿日期:2022-08-17;修回日期:2022-09-12

基金项目:国家自然科学基金项目(41873071);青海省盐湖资源化学重点实验室创新平台建设项目(2022-ZJ-Y06)。

作者简介:桑世华(1971-),女,博士,教授,主要从事水盐体系相平衡及相分离技术,盐湖卤水及矿产资源的综合开发利用技术,热力学平衡过程模拟与计算等研究。Email:sangsh@cdu.edu.cn,sangshihua@sina.com。

0. $5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等多种水合物形式^[8-11]; Assarsson 等对 291 ~ 387 K 下多元体系 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} // $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 中相关三元和四元子体系进行了相平衡研究, 获得了比较完整的多温含锶体系溶解度数据^[12-14]。国内孟令宗等对含锶体系 $\text{LiCl} + \text{NaCl} + \text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 及其子体系在 288 K 及 298 K 下进行了相平衡实验, 实验结果发现锂盐对锶盐有较强的盐析作用^[15-17]; 于旭东等人对三元体系 $\text{SrCl}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 在 298 K 条件下进行了相平衡的测定及计算^[18]; 曾英等对 323 K 三元体系 $\text{LiCl} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ 进行了介稳相平衡研究, 结果表明体系中无复盐和固溶体存在^[19]; 李栋婵等对 288 K 时三元体系 $\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 进行了相平衡研究并结合 Pitzer 模型进行溶解度的预测, 预测溶解度与实验测定的溶解度数据吻合较好^[20]; 孙柏等开展了 $\text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 体系 298 K 相平衡的实验研究^[21]; 王霞等对 273 K 五元体系 $\text{LiCl} + \text{NaCl} + \text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 进行了相平衡研究^[22]。此外, 本课题组针对四川盆地富含钾、锶的地下卤水也展开了一系列的相平衡的研究, 李大伟等人对 323 K 及 348 K 下三元体系 $\text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 相平衡进行了研究并进行了多温共饱点的对比讨论^[23]; 桑世华等人对 348 K 下四元体系 $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 进行了相平衡研究, 并讨论了密度的变化规律^[24]; 高云云等人详细研究了在 373 K 条件下五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 及其四元子体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的相平衡^[25-26]; 聂国亮等开展了 298 K 条件下四元体系 $\text{LiCl} + \text{NaCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiCl} + \text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的实验和理论相

平衡研究^[27]; 何春霞等人对 288 K 条件下四元体系 $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 进行了相平衡实验研究^[28], 这些研究成果为本文研究 288 K 五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 提供了部分子体系相平衡基础数据。

通过研究四川盆地所蕴藏的卤水资源中多温条件下氯化物体系稳定相平衡, 从而将其用于指导对卤水资源的高效开发。目前, 常见含钾、锶等氯化物多温相平衡体系报道多为三元及四元体系, 而五元体系相平衡研究文献报道较少, 且大部分研究都以 298 K 温度条件下为主, 而对含氯化物体系从低温到高温进行多温相平衡的研究也是必不可少的基础工作。该五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (NaCl 饱和) 在 288 K 时的相平衡研究未见报道。本文将继续补充和完善含钾、锶等氯化物的多温相平衡实验数据。在课题组前期研究基础上, 采用等温溶解平衡法对 288 K 条件下五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 在氯化钠饱和时进行了相关相平衡研究, 并绘制出相图。该五元体系热力学相平衡数据可用于指导地下卤水中钾、钠、镁、锶等有用组分的提取分离与开发利用工艺。

1 实验部分

1.1 实验试剂和实验仪器

实验涉及试剂具体信息列于表 1。实验过程中配制实验样品、药品以及化学分析中所用超纯水均为超纯水设备制备, 电导率 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) $\leq 5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, $\text{pH} \approx 6.7$ 。实验过程中主要所需仪器设备具体信息列于表 2。

表 1 主要化学试剂
Table 1 Main chemical reagents

试剂名称	规格	CAS 号	生产厂家
NaCl	分析纯 (A. R.)	7647-14-5	成都市科龙化工试剂厂
KCl	分析纯 (A. R.)	7747-40-7	成都市科龙化工试剂厂
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯 (A. R.)	7791-18-6	成都市科龙化工试剂厂
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯 (A. R.)	10025-70-4	成都市科龙化工试剂厂

表 2 主要仪器设备

Table 2 Main experimental instruments

仪器和设备名称	型 号	生产单位
电热鼓风干燥箱	101 型	北京中兴伟业仪器有限公司
X-射线衍射仪	DX-2700	丹东方圆仪器有限公司
电子天平	AL104	Mettler-Toledo 公司, 精度值 0.000 1 g
超纯水机	UPT-II-20T	四川优普超纯水科技有限公司
振荡器(摇床)	HY-5	江苏科析仪器有限公司
恒温生化培养箱	SHH-250	重庆英博实验仪器有限公司
Flame atomic absorption	ICE3300	Thermo Scientific

1.2 实验方法和化学分析方法

实验方法 采用等温溶解平衡法对 288 K 时 NaCl 饱和的条件下, 五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 进行稳定相平衡实验研究。根据四元子体系共饱和点的组成, 将第 4 种盐逐渐加入到另外 3 种盐饱和溶液中, 配制成实验所需卤水样品, 配制出一系列含 5 ~ 16 个数据点的溶解度曲线。将各样品配制在磨口玻璃瓶中, 放入已校准温度的恒温培养箱中(内放振荡器)。将温

度控制在 $(288 \pm 0.1) \text{ K}$ 下进行不间断振荡至体系达到平衡(约 25 ~ 30 d)。平衡后将样品在恒温条件下完全静置, 定期取液相至容量瓶中, 记录质量, 通过化学分析其中各离子含量, 样品中各离子含量不变时认为体系达到相平衡。将平衡后的上层液相进行化学分析, 并适量取下层平衡固相用 X-ray 粉晶衍射法(扫描方式为步进扫描, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, 步长 $0.05^\circ/\text{step}$)进行固相鉴定。

化学分析方法 根据研究体系中的元素组成, 将平衡液相的分析方法列于表 3。

表 3 各离子的分析方法

Table 3 Analysis methods for the ions

待测成分	实验方法	标准不确定度
Cl^-	硝酸银容量法 - 重铬酸钾为指示剂	0.003
Mg^{2+}	EDTA 容量法 - 以铬黑 T 为指示剂	0.005
K^+	四苯硼钠容量法(STPB 法) - 达旦黄为指示剂	0.005
Sr^{2+}	EDTA 容量法 - 以铬黑 T 为指示剂 + AAS 法	0.005
Na^+	离子平衡差减法 + AAS 法	0.005

注: AAS 法为原子吸收光谱法, 每组做 3 次平行样, 误差 $\leq 0.5\%$ 。

当只有 Sr^{2+} 存在于溶液中会使指示剂显色不明显, 故在进行 EDTA 容量法滴定时, 需要加入 Mg-EDTA 和氨缓冲溶液。当 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 共存时, 先用 EDTA 容量法对 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 总量进行滴定, 同时用原子吸收光谱法单独测定 Sr^{2+} 含量。

2 结果与讨论

2.1 288 K 时的相平衡研究结果

288 K 条件下五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 +$

$\text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (NaCl 饱和) 的相平衡数据列于表 4 中。由于卤水饱和时 NaCl 是先结晶析出来的盐, 在讨论相图的构成时则饱和 NaCl 单盐, 于是该五元体系干盐相图以 $J(\text{KCl}) + J(\text{MgCl}_2) + J(\text{SrCl}_2) = 100 \text{ g}$ 为基准来计算干盐组成。干盐平衡相图、水含量图、氯化钠含量变化图均以 $J(\text{KCl})$ 为横坐标绘制, 分别如图 1、图 2、图 3 所示。在 NaCl 饱和时, 共饱点的平衡固相组成如图 4、图 5 中 X-ray 粉晶衍射鉴定图谱所示。表 4 中的干盐组成计算公式如

$$w(\text{total}) = w(\text{KCl}) + w(\text{MgCl}_2) + w(\text{SrCl}_2) \\ (w(\text{B}): \text{质量分数})$$

$$J(\text{B}) = 100 \frac{w(\text{B})}{w(\text{total})} (\text{B} = \text{盐 or H}_2\text{O})$$

该五元体系 (NaCl 饱和) 在 288 K 时的相平衡简化干基相图含有 2 个五元共饱和点、5 条等温溶解度曲线和 4 个固相结晶区 (KCl、MgCl₂ · 6H₂O、KCl · MgCl₂ · 6H₂O 和 SrCl₂ · 6H₂O 结晶区)。共饱和点 R₁ 处饱和液相中各组分含量为 $w(\text{NaCl}) = 0.30\%$ 、 $w(\text{KCl}) = 0.09\%$ 、 $w(\text{SrCl}_2) = 0.99\%$ 和 $w(\text{MgCl}_2) = 34.30\%$ ；平衡固相组成如图 4 中 X-ray 粉晶衍射图所示为 NaCl + SrCl₂ · 6H₂O +

MgCl₂ · 6H₂O + KCl · MgCl₂ · 6H₂O。共饱和点 R₂ 处饱和液相中各组分含量为 $w(\text{NaCl}) = 1.81\%$ 、 $w(\text{KCl}) = 3.00\%$ 、 $w(\text{SrCl}_2) = 4.85\%$ 和 $w(\text{MgCl}_2) = 22.58\%$ ；平衡固相组成如图 5 中 X-ray 粉晶衍射图为 NaCl + SrCl₂ · 6H₂O + KCl · MgCl₂ · 6H₂O + KCl。5 条等温溶解度曲线与其相应的饱和固相分别为 L₁R₁、NaCl + MgCl₂ · 6H₂O + SrCl₂ · 6H₂O；R₁R₂、NaCl + KCl · MgCl₂ · 6H₂O + SrCl₂ · 6H₂O；L₂R₁、NaCl + KCl · MgCl₂ · 6H₂O + MgCl₂ · 6H₂O；L₃R₂、NaCl + KCl + KCl · MgCl₂ · 6H₂O；L₄R₂、NaCl + KCl + SrCl₂ · 6H₂O。

表 4 在 288 K 条件下五元体系 NaCl + KCl + MgCl₂ + SrCl₂ + H₂O 相平衡组成 (NaCl 饱和)

Table 4 Phase equilibrium compositions of the quinary system NaCl + KCl + MgCl₂ + SrCl₂ + H₂O at 288 K (saturated with NaCl)

编 号	液相组成 $w(\text{B}) \times 100$				干盐组成 $J/(\text{g}/100 \text{ g})$					平衡固相
					$J(\text{KCl}) + J(\text{MgCl}_2) + J(\text{SrCl}_2) = 100 \text{ g}$					
	NaCl	KCl	SrCl ₂	MgCl ₂	NaCl	KCl	SrCl ₂	MgCl ₂	H ₂ O	
1, L ₄	7.60	6.17	24.13	0	25.09	20.37	79.63	0	204.95	N + K + S6
2	7.27	5.87	22.65	1.36	24.33	19.64	75.81	4.55	210.29	N + K + S6
3	6.71	5.72	20.32	3.60	22.62	19.31	68.56	12.13	214.71	N + K + S6
4	6.00	5.47	18.02	6.10	20.29	18.47	60.91	20.62	217.70	N + K + S6
5	5.65	5.01	15.71	8.37	19.42	17.23	54.00	28.78	224.25	N + K + S6
6	4.69	4.41	12.29	12.65	15.99	15.03	41.86	43.11	224.69	N + K + S6
7	3.64	4.15	10.54	14.72	12.37	14.11	35.84	50.05	227.56	N + K + S6
8	2.26	3.54	7.30	19.21	7.52	11.77	24.30	63.93	225.28	N + K + S6
9	1.65	2.96	4.97	22.50	5.42	9.71	16.34	73.94	223.19	N + C + S6
10	1.02	1.14	2.86	26.64	3.32	3.71	9.35	86.95	223.02	N + C + S6
11	0.95	0.64	2.19	30.15	2.87	1.93	6.65	91.42	200.34	N + C + S6
12	0.53	0.17	1.20	32.61	1.57	0.51	3.52	95.97	192.70	N + C + S6
13, R ₁	0.30	0.09	0.99	34.30	0.85	0.25	2.80	96.96	181.84	N + M + C + S6
14, L ₂	0.32	0.09	0	34.26	0.92	0.27	0	99.73	190.19	N + M + C
15	0.30	0.09	0.28	34.29	0.88	0.26	0.82	98.92	187.63	N + M + C
16	0.30	0.09	0.57	34.35	0.86	0.26	1.62	98.12	184.80	N + M + C
17	0.30	0.09	1.01	34.12	0.85	0.27	2.87	96.46	181.84	N + M + C
18, L ₁	0.29	0	1.01	34.56	0.82	0	2.84	97.16	180.30	N + M + S6
19, L ₃	1.89	2.92	0	25.04	6.77	10.45	0	89.55	250.78	N + K + C
20	1.87	2.96	1.32	24.71	6.45	10.20	4.55	85.25	238.57	N + K + C
21	1.88	2.92	2.17	24.07	6.46	10.02	7.45	82.54	236.40	N + K + C
22, R ₂	1.81	3.00	4.85	22.58	5.96	9.85	15.93	74.23	222.74	N + K + C + S6

注: N = NaCl, K = KCl, S6 = SrCl₂ · 6H₂O, C = KCl · MgCl₂ · 6H₂O, M = MgCl₂ · 6H₂O; 标准不确定度: $u(T) = 0.1\text{ K}$, $u(P) = 0.9\text{ kPa}$; $u_r[w(\text{NaCl})] = 0.005$, $u_r[w(\text{KCl})] = 0.005$, $u_r[w(\text{MgCl}_2)] = 0.005$, $u_r[w(\text{SrCl}_2)] = 0.005$ 。

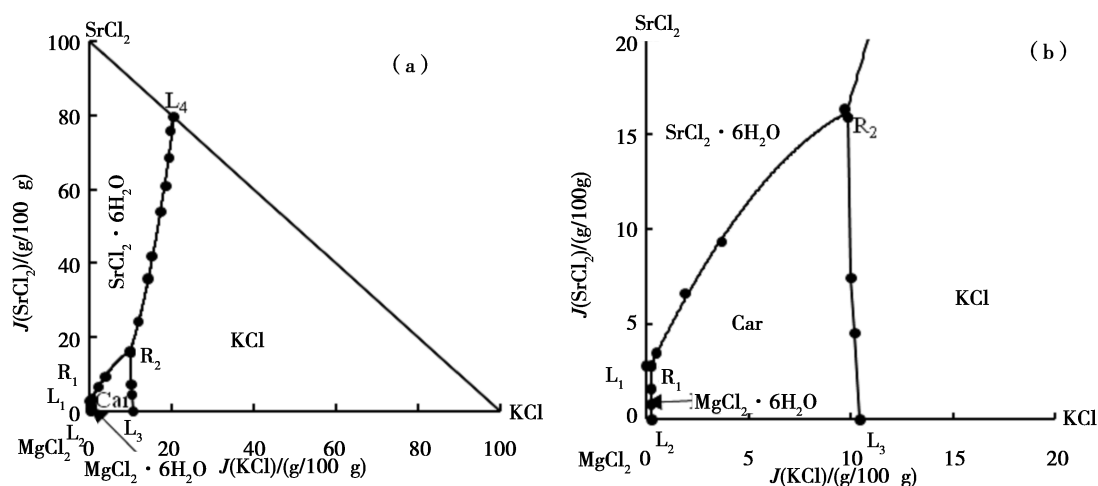


图 1 (a) 在 288 K 时五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的干盐平衡相图 (NaCl 饱和);

(b) 为 (a) 的局部放大相图

Fig. 1 Dry-base equilibrium phase diagram of the quinary system $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 288 K (saturated with NaCl); (b) Partially enlarged diagram of (a).

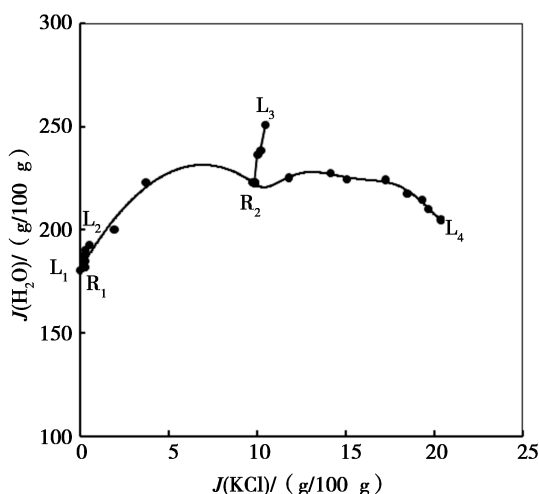


图 2 在 288 K 条件下五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的水含量图 (NaCl 饱和)

Fig. 2 Water contents diagram in the quinary system $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 288 K (saturated with NaCl)

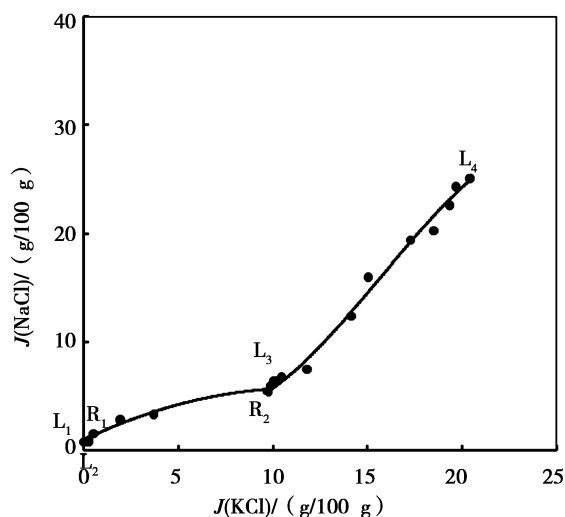


图 3 在 288 K 条件下五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的氯化钠含量图 (NaCl 饱和)

Fig. 3 NaCl contents diagram in the quinary system $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 288 K (saturated with NaCl)

由图 1 可知,在 288 K 且 NaCl 饱和的条件下,五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 干盐平衡相图中有复盐 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 存在。固相结晶区 KCl 在相图中所占面积最大,其次为 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区,面积最小的是 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶区。由此说明在饱和溶液中 KCl 的溶解度最

小,最易从饱和溶液中析出,而 MgCl_2 的溶解度最大,是最不容易从饱和溶液中结晶析出的组分。由图 2 可知,在 288 K 且 NaCl 饱和的条件下,五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 水含量图可知,在等温溶解度曲线 L_1R_1 上,水含量值随 $J(\text{KCl})$ 值变化的趋势不明显;随着 $J(\text{KCl})$ 值的增

加,在等温溶解度曲线 L_2R_1 、 R_1R_2 和 L_3R_2 上水含量值存在增大趋势,但在等温溶解度曲线上 L_4R_2 有小幅减小趋势。水含量值的最小值在共饱点 R_1 处,此时是溶液中干盐浓度的最大值点。由图3可知, NaCl 的含量随 $J(\text{KCl})$ 值的变化而变

化,在等温溶解度曲线 R_1R_2 、 R_2L_3 和 R_2L_4 上, $J(\text{NaCl})$ 值存在随着 $J(\text{KCl})$ 值增大而增加的趋势。其中曲线 R_2L_4 上 $J(\text{NaCl})$ 变化趋势最明显,最大值为边界点 L_4 处,此时溶液中无氯化镁存在,故在此点处, NaCl 的含量达最大值。

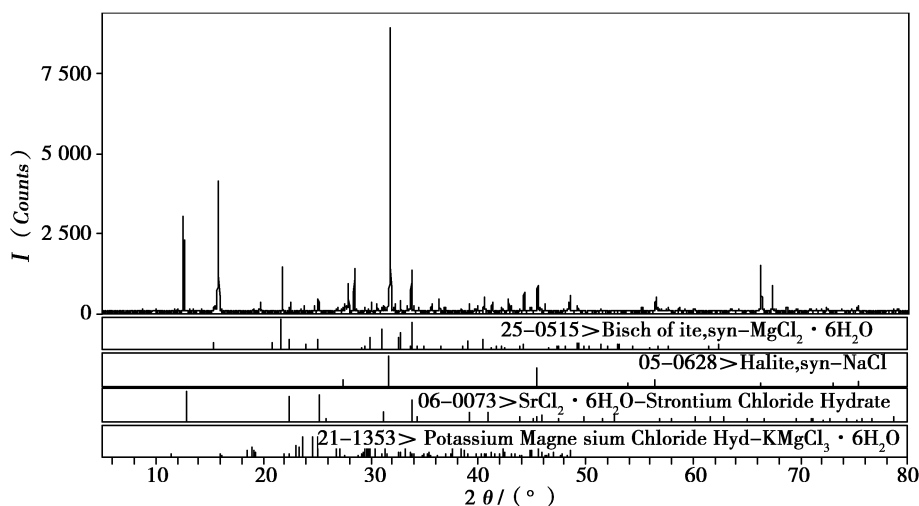


图4 在 288 K 条件下五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 共饱点 R_1 处平衡固相的 XRD 图谱 (NaCl 饱和)

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the invariant point R_1 in the quinary system $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 288 K (saturated with NaCl)

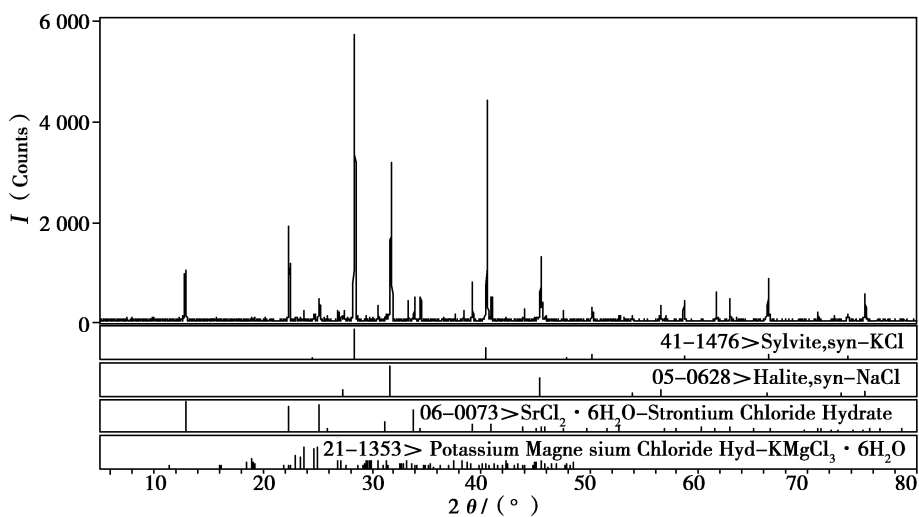


图5 在 288 K 条件下五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 共饱点 R_2 处平衡固相的 XRD 图谱 (NaCl 饱和)

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the invariant point R_2 in the quinary system $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 288 K (saturated with NaCl)

2.2 不同温度下相平衡的对比与讨论

本文研究了该五元体系在 288 K 条件下的稳定相平衡溶解度数据,373 K 时该五元体系相平

衡的研究^[25]已见文献报道,此外该五元体系对应的含锶四元子体系在多温条件下的相平衡研究报道数据较多。通过对比四元子体系多温条件下共饱点处固液相平衡数据,结合 288 K 及 373 K 温

度下五元体系共饱点相平衡数据,发现在不同温度下五元体系各盐含量以及平衡固相的变化与四元子体系的变化规律一致。

2.2.1 含锶四元子体系的多温相平衡对比

五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 包含了 3 个含锶四元子体系 $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。根据已报道文献,将各体系多温相平衡共饱和点处液相和平衡固相组成的对比结果分别列于表 5、表 6、表 7 中。由表 5 可知,四元子体系 $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 在多温条件下,体系中均有复盐 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 产生;在液相中 KCl 含量相较其余组分为最少,说明 KCl 溶解度最小,其在饱和溶液中易结晶析出。 KCl 、 SrCl_2 的溶解度随温度的升高而增大。由表 6 可知,四元子体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 在多温条件下,体系中无复盐生成。温度升高时,饱和液相中 NaCl 含量逐渐降低至趋于不明显变化,而 KCl 、 SrCl_2 均有有升高趋势。在饱和液相中,相较于 KCl 与 NaCl ,溶解度最大的为 SrCl_2 ,这说明氯化锶是体系中最不易从饱和溶液中结晶析出的组分。同时,在 288 K 条件下五元体系边界点数据与已报道文献中孟令宗等人^[16]所研究四元体系共饱和点处液相和平衡固相组成一致,数据偏差小,说明本文实验所得五元体系数据可靠。由表 7 可知,四元子体系 $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 在多

温条件下,体系中均存在单盐 NaCl 、水合物 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,无复盐及固溶体生成。体系中 NaCl 含量相对趋于稳定,变化不大;而 MgCl_2 、 SrCl_2 含量随温度升高而变大。 NaCl 、 SrCl_2 较 MgCl_2 含量都很低,说明 MgCl_2 对 NaCl 、 SrCl_2 会产生强烈的盐析作用。

同时,由表 5、表 6、表 7 可发现 3 个含锶四元子体系中氯化锶的存在形式具有相同的变化规律。四元子体系 $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 在 288 K 时,体系中氯化锶的存在形式均为 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;随着温度升高,四元子体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 在 308 K、323 K 时共饱和点组成无变化,氯化锶水合物仍以 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在;在 348 K、373 K 时, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 完全脱水以 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶形式存在。而四元子体系 $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 随着 MgCl_2 的加入,在 308 K 时 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均已部分开始脱水形成 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,体系中同时存在 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区;当温度继续上升至 373 K 时,两个四元子体系中 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 继续脱水形成 $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,此时体系中 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 同时存在。由上可知,3 个含锶四元子体系中氯化锶水合物存在形式规律为随着温度升高,结晶水数目降低。结晶水数目受温度影响,同时还与 MgCl_2 的盐析作用存在一定的联系。

表 5 多温条件下四元体系 $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 共饱和点液相和平衡固相组成

Table 5 The compositions of liquid phase and equilibrium solid phases at the invariant points of quaternary system $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at different temperatures

T/K	液相组成 $100 \cdot w(\text{B})$			平衡固相	数据来源
	KCl	SrCl_2	MgCl_2		
288	0.12	0.94	34.25	$\text{M} + \text{C} + \text{S6}$	[28]
	2.94	4.86	23.63	$\text{K} + \text{C} + \text{S6}$	
	0.15	1.27	35.56	$\text{M} + \text{C} + \text{S2}$	
308	0.58	4.58	30.08	$\text{C} + \text{S6} + \text{S2}$	[29]
	3.62	9.66	22.41	$\text{K} + \text{C} + \text{S6}$	
	0.09	2.03	45.10	$\text{M} + \text{C} + \text{S2}$	
348	5.31	3.21	29.09	$\text{K} + \text{C} + \text{S2}$	[24]
	0.52	1.36	41.40	$\text{M} + \text{C} + \text{S1}$	
	4.54	6.47	33.53	$\text{C} + \text{S2} + \text{S1}$	[30]
373	6.18	10.85	29.76	$\text{K} + \text{C} + \text{S2}$	

注: $\text{M} = \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C} = \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{S6} = \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K} = \text{KCl}$, $\text{S2} = \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{S1} = \text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

表 6 多温条件下四元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 共饱点液相和平衡固相组成

Table 6 The compositions of liquid phase and equilibrium solid phases at the invariant points of quaternary system $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at different temperatures

T/K	液相组成 $100 \cdot w(\text{B})$			平衡固相	数据来源
	NaCl	KCl	SrCl_2		
288	7.60	6.17	24.13	$\text{N} + \text{K} + \text{S6}$	本论文
288	7.86	6.23	24.30	$\text{N} + \text{K} + \text{S6}$	[16]
308	5.09	6.60	31.34	$\text{N} + \text{K} + \text{S6}$	[29]
323	2.91	6.32	37.48	$\text{N} + \text{K} + \text{S6}$	[31]
348	2.80	8.22	42.28	$\text{N} + \text{K} + \text{S2}$	[24]
373	3.06	10.45	44.98	$\text{N} + \text{K} + \text{S2}$	[26]

注: $\text{N} = \text{NaCl}$, $\text{K} = \text{KCl}$, $\text{S2} = \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{S6} = \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

表 7 多温条件下四元体系 $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 共饱点液相和平衡固相组成

Table 7 The compositions of liquid phase and equilibrium solid phases at the invariant points of quaternary system $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at different temperatures

T/K	液相组成 $100 \cdot w(\text{B})$			平衡固相	数据来源
	NaCl	MgCl_2	SrCl_2		
288	0.29	34.56	1.01	$\text{N} + \text{M} + \text{S6}$	本论文
298	0.35	33.68	1.38	$\text{N} + \text{M} + \text{S2}$	[32]
	0.40	33.14	2.16	$\text{N} + \text{S6} + \text{S2}$	
308	0.34	35.29	1.29	$\text{N} + \text{M} + \text{S2}$	[29]
	0.67	30.14	4.58	$\text{N} + \text{S6} + \text{S2}$	
373	0.13	41.53	1.51	$\text{N} + \text{M} + \text{S1}$	[30]
	1.04	34.71	6.68	$\text{N} + \text{S2} + \text{S1}$	

注: $\text{N} = \text{NaCl}$, $\text{M} = \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{S6} = \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{S2} = \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{S1} = \text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.2.2 五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的多温相平衡对比

将 288 K、373 K 温度下五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (NaCl 饱和) 的共饱点处的平衡固相、液相组成进行对比,并将结果列于表 8。

由表 8 以及图 6 可知,五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (NaCl 饱和) 在 288 K 及 373 K 条件下,共饱点中 $w(\text{NaCl})$ 变化不大。在 288 K 与 373 K 时体系中均有复盐 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 产生。固相结晶区 KCl 在 288 K 及 373 K 干盐相图中面积均为最大,而 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结

晶区面积最小。说明 KCl 在饱和溶液中的溶解度较小,在体系中最易析出而分离,而 MgCl_2 的溶解度最大,难以从饱和溶液中结晶析出。在 288 K 时,体系中氯化锶的存在形式为 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。当温度升高至 373 K,同时受体系中 MgCl_2 的盐析作用影响, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 会完全脱水以 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 两种结晶形式存在,并且有 3 个共饱和点。由上可说明五元体系 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 盐析规律、氯化锶水合物形式均与其四元子体系的变化规律相一致。结晶固相遵循“随着温度降低,水合盐的结晶水个数通常增加”的一般规律。

表 8 在 288 K、373 K 条件下五元体系 NaCl + KCl + MgCl₂ + SrCl₂ + H₂O 共饱点液相和平衡固相组成
Table 8 The compositions of liquid phase and equilibrium solid phases at the invariant points of quinary system NaCl + KCl + MgCl₂ + SrCl₂ + H₂O at 288 K and 373 K and 94.77 kPa

T/K	液相组成 100 · w(B)				平衡固相	数据来源
	NaCl	KCl	SrCl ₂	MgCl ₂		
288	0.30	0.09	0.99	34.30	N + M + C + S6	本论文
	1.81	3.00	4.85	22.58	N + K + C + S6	
	0.12	0.45	1.32	41.39	N + M + C + S1	
373	0.69	3.82	6.14	33.48	N + C + S1 + S2	[25]
	1.55	5.22	7.85	28.40	N + K + C + S2	

注：N = NaCl, M = MgCl₂ · 6H₂O, C = KCl · MgCl₂ · 6H₂O, S6 = SrCl₂ · 6H₂O, K = KCl, S2 = SrCl₂ · 2H₂O, S1 = SrCl₂ · H₂O.

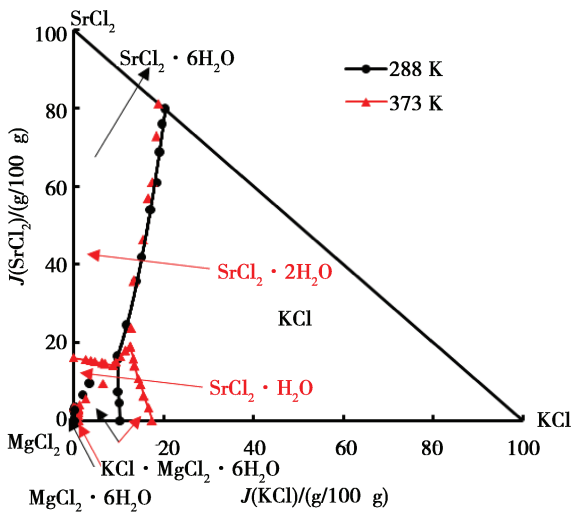


图 6 在 288 K、373 K 条件下五元体系 NaCl + KCl + MgCl₂ + SrCl₂ + H₂O 的干盐平衡对比相图 (NaCl 饱和)
Fig. 6 Dry-base equilibria contrast phase diagram of the quinary system NaCl + KCl + MgCl₂ + SrCl₂ + H₂O at 288 K and 373 K (saturated with NaCl)

3 结 论

通过等温溶解平衡法进行了 288 K 下五元体系 NaCl + KCl + MgCl₂ + SrCl₂ + H₂O (NaCl 饱和) 的稳定相平衡研究, 化学分析法确定液相成分, 用 X 射线衍射法确定不变点的平衡固相。根据所获实验数据, 绘制了平衡体系干基相图、水含量图以及氯化钠含量变化图。在 NaCl 饱和的条件下, 体系中包含 2 个共饱点、5 条等温溶解度曲线和 4 个固相结晶区 (KCl、MgCl₂ · 6H₂O、KCl · MgCl₂ · 6H₂O

和 SrCl₂ · 6H₂O)。该体系在 288 K 温度条件下存在复盐 KCl · MgCl₂ · 6H₂O, 并且体系中存在水合物及无水单盐, 即 MgCl₂ · 6H₂O、SrCl₂ · 6H₂O 以及 KCl、NaCl。其中, KCl 结晶区面积最大, 说明它的溶解度小, 易从溶液中结晶析出, 其次为 SrCl₂ · 6H₂O。体系中 KCl 和 SrCl₂ · 6H₂O 会受到 MgCl₂ · 6H₂O 强烈盐析作用的影响。该五元体系 NaCl + KCl + MgCl₂ + SrCl₂ + H₂O (NaCl 饱和) 相平衡与相图研究结果可为从卤水中分离钾盐、锶盐提供理论参考。

参考文献:

[1] 盐湖化学与化工现状及发展对策专题组. 盐湖化学与化工现状及发展对策[J]. 盐湖研究, 1994, 2(04): 71-80.
[2] 黄西平. 国内外盐湖(地下)卤水资源综合利用综述[J]. 海洋技术, 2002(04): 66-72.
[3] 林耀庭, 陈绍兰. 四川盆地地下卤水勘探开发前景展望[J]. 盐湖研究, 2008, 16(01): 1-7+21.
[4] 杨立中. 论四川盆地地下卤水资源开发利用的现状 & 对策[J]. 四川地质学报, 1992, 12(3): 227-231.
[5] 李增强, 邓天龙, 郭亚飞. 盐湖镁资源利用研究进展[J]. 安徽化工, 2010, 36(01): 9-12+17.
[6] 王树轩. 浅谈锶的应用及青海天青石资源开发优势[J]. 青海科技, 2004(06): 15-16.
[7] 宋彭生. 盐湖资源综合利用、分离技术与相平衡研究[J]. 青海国土经略, 2002, (z1): 14-18.
[8] Richards T W, Yngve V. The Transition Temperatures of Strontium Chloride and Strontium Bromide as Fixed Points in Thermometry[J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(1): 89-95.
[9] Menzies A W C. A Method of Solubility Measurement. Solubilities in the System SrCl₂ - H₂O from 20 to 200 °C [J]. Journal

- of the American Chemical Society, 1936, 58(6): 934–937.
- [10] Benrath A. Über die Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen in Wasser bei Temperature oberhalb von 100 °C III [J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1941, 247: 147–160.
- [11] Lutz H D, Frischmeier B, Mertins C, *et al.* $\text{SrCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Röntgenographische, thermoanalytische, Raman und IR – spektroskopische Untersuchungen [J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1978, 441: 205–212.
- [12] Assarsson G O, Balder A. Equilibria between 18 °C and 114 °C in the aqueous ternary systems containing Sr^{2+} , Ca^{2+} and Cl^- [J]. Journal of Chemical Physics, 1953, 57(7): 717–722.
- [13] Assarsson G O, Balder A. Equilibria between 18 °C and 100 °C in the aqueous systems containing Sr^{2+} , Mg^{2+} and Cl^- [J]. Journal of Physical Chemistry, 1954, 58(5): 416–416.
- [14] Assarsson G O, Balder A. The Poly-Component Aqueous Systems Containing the Chlorides of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , K^+ and Na^+ between 18 °C and 93 °C [J]. Journal of Physical Chemistry, 1955, 59(7): 631–633.
- [15] Li D, Meng Q F, Meng L Z, *et al.* Solid – liquid equilibria in the $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system at 288. 15 K [J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, 90(2): 368–373.
- [16] Meng L Z, Wang X, Li D, *et al.* Experimental determination and thermodynamic modeling of solid – liquid equilibria in the quaternary system $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 288. 15 K [J]. Journal of Chemical & Engineering data, 2018, 63(12): 4410–4417.
- [17] Meng L Z, Gruskiewicz M S, Deng T L, *et al.* Isothermal evaporation process simulation using Pitzer model for the quinary system $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 298. 15 K [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 54(33): 8311–8318.
- [18] 王林, 郑秋风, 刘敏, 等. 三元体系 $\text{SrCl}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 298 K 相平衡测定及计算 [J]. 高校化学工程学报, 2019, 33(04): 800–807.
- [19] 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(04): 26–28.
- [20] Li D C, Fan R, Yang S N, *et al.* Solid-liquid equilibria in the ternary systems ($\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) and ($\text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) at 288. 15 K and 0. 1 MPa [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2018, 34(5): 803–807.
- [21] 时历杰, 孙柏, 丁秀萍, 等. 三元体系 $\text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 25 °C 相平衡研究 [J]. 无机化学学报, 2010, 26(2): 333–338.
- [22] Wang X, Zhao K Y, Guo Y F, *et al.* Solid-liquid phase equilibria of the quinary system containing lithium, sodium, calcium, strontium and chloride ions at 273. 15 K and 101. 325 kPa [J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2020, 147: 19–13.
- [23] 李大伟, 桑世华, 崔瑞芝, 等. 三元体系 $\text{MgCl}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 323 K 及 348 K 相平衡 [J]. 四川大学学报(自然科学版), 2015, 52(03): 638–644.
- [24] Sang S H, Li X P, Li D W, *et al.* Solid-Liquid Equilibria in the Quaternary Systems $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 348 K [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, 63(12): 1644–1650.
- [25] Gao Y Y, Li X P, He X F, *et al.* Study of Phase Equilibria in Quinary System $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 373 K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2018, 63(12): 4497–4501.
- [26] 高云云, 贺晓峰, 张雯瑶, 等. 四元体系 $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 373 K 固液相平衡 [J]. 化学工程, 2018, 46(3): 31–35.
- [27] Nie G L, Sang S H, Cui R Z, *et al.* Measurements and calculations of solid-liquid equilibria in two quaternary systems: $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 298 K [J]. Fluid Phase Equilibria, 2020, 509: 112458.
- [28] 何春霞, 桑世华, 高云云, 等. 四元体系 $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 在 288 K 时的水盐体系相平衡研究 [J]. 化学工程, 2021, 49(06): 30–35.
- [29] Gao Y Y, Sang S H, Liu Z M, *et al.* Measurements and predictions of mineral solubilities in the quaternary systems $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 308 K [J]. Fluid Phase Equilibria, 2022, 560: 113505.
- [30] Gao Y Y, He X F, Zhang W Y, *et al.* Phase Equilibria in the Ternary System $\text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ and the Quaternary Systems $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 373 K [J]. Journal of Solution Chemistry, 2018, 47(7): 1157–1171.
- [31] Zhang X, Sang S H, Zhong S Y, *et al.* Equilibria in the ternary system $\text{SrCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ and the quaternary system $\text{SrCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ at 323 K [J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2015, 89(12): 2322–232.
- [32] 聂国亮. 四川盆地地下含锂钾锶卤水体系 298 K 相平衡 [D]. 成都: 成都理工大学, 2020.

Studies on the Phase Equilibria in the Quinary System $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Saturated with NaCl) at 288 K

SANG Shi-hua^{1*}, CEN Yu-qiu¹, GAO Yun-yun¹, CUI Rui-Zhi²

(1. College of Materials, Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059, China; 2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences; Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China)

Abstract: In order to rationally develop and utilize the underground brine resources in Sichuan Basin, it is of great significance to conduct the research of multi-temperature phase equilibrium and phase diagram of the brine system. In this paper, the isothermal dissolution equilibrium method was adopted to determine the phase equilibrium experiment of $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (saturated with NaCl) system at 288 K. The equilibrium liquid phase and the equilibrium solid phase composition at 288 K were analyzed by the chemical analysis method and the X-ray powder crystal diffraction method, respectively. Through the obtained solid-liquid phase equilibrium experimental data, the corresponding dry salt phase diagram, water content diagram and sodium chloride content diagram of the quinary system with NaCl as the saturated region were drawn. The results show that at 288 K and with NaCl saturation condition, the phase diagram of the quinary system has two invariant points, five isothermal solubility curves and four solid-phase crystallization zones (KCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystallization zones). KCl has the largest crystallization area in the dry salt phase diagram, followed by $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, while $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ has the smallest crystallization area. The results show that KCl has the low solubility in the saturated solution and is most likely to separate out, while MgCl_2 has the large solubility and is difficult to separate out from the saturated solution, which indicates that KCl and $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ will be affected by the strong salting-out effect of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Through the thermodynamic phase equilibrium experiment study of this system and comparative discussion of phase equilibria at multi-temperatures, the crystallization rule and salt evolution of chloride brine systems containing potassium, strontium, magnesium in phase equilibrium condition at multi-temperatures were revealed accordingly. The obtained results can be provided guidance for the development and utilization of liquid mineral resources.

Key words: Underground brine; Isothermal dissolution equilibrium method; Phase equilibrium; Solubility; Chloride salt