

# 三元体系 $\text{Li}^+, \text{NH}_4^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 298 K 相平衡研究

程籽毅, 魏卓, 何智妍, 肖淑云, 王彦旭, 周堃

成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059

中图分类号: TF801+.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0141-05  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.020

**摘要** 四川甲基卡、李家沟等地锂辉石储量丰富, 为下游锂电池储能材料等领域提供了重要的原料来源。传统锂辉石制碳酸锂工艺中, 采用氢氧化钠中和法除去铁、铝等杂质, 但是副产硫酸钠附加值低, 导致生产成本较高, 本论文研究了以氨气替代强氧化钠中和法除杂制碳酸锂工艺, 发现在精制锂溶液沉淀结晶过程中存在  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  复盐产生, 影响了锂的收率和碳酸锂产品品质。为解决此问题, 本论文采用等温溶解平衡法研究了三元体系  $\text{Li}^+, \text{NH}_4^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  在 298 K 下的稳定相平衡关系, 测定了平衡液相中各组分溶解度、密度和折光率数据, 并绘制了该体系的相图、密度-组成图和折光率-组成图。结果表明该三元体系为复杂三元体系, 有复盐  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  形成; 其稳定相图由 3 个固相结晶区, 3 条单变量曲线和 2 个共饱点组成, 3 个结晶区分别为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ , 且  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  复盐的结晶区较大。研究结果表明, 为了避免  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  复盐的产生, 需在锂辉石制工业级碳酸锂工艺前端通过钙离子沉淀法将锂溶液中锂硫比  $[\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  降到 1.6 以下, 研究结果为四川锂辉石湿法冶金工艺中采用氨中和除杂提供了理论指导。

**关键词** 硫酸锂; 硫酸铵; 相平衡; 硫酸氢锂复盐

## 0 前言

锂是重要的战略资源, 广泛应用于化工、纺织、医药、制冷设备、核能发电等领域。近年来, 电子材料和新能源等高新技术产业兴起, “能源金属”<sup>[1]</sup> 锂的关注度也不断提升。根据美国地质调查局 (USGS) 数据显示, 2012 年我国锂资源的消费量为 5.5 万 t, 而在 2018 年我国锂资源消费量达到了 16.9 万 t, 年均增长率达到 20.6%<sup>[2]</sup>, 预计 2025 年增长率维持在 15%~25% 之间。锂资源消费和需求呈大幅增长主要体现在新能源汽车和医药行业<sup>[3]</sup>。中国目前锂资源主要来源为盐湖卤水 (68%)、锂辉石 (30%)、锂云母 (2%), 其中液态锂资源主要分布于青海和西藏盐湖, 硬质锂资源主要分布于四川和新疆地区<sup>[4]</sup>。

四川省锂资源主要是以锂辉石矿形式存在, 且占全国锂矿石资源的 57%, 主要分布在马尔康市 (14.8 万 t)、金川县 (13.3 万 t)、道孚县 (1.8 万 t)、雅江县 (0.1 万 t)、康定市 (106.2 万 t), 共 136.2 万 t (以  $\text{Li}_2\text{O}$  计)<sup>[5]</sup>。2011 年 1 月, 针对四川省如此丰富的矿石锂

资源, 四川省委经济工作会议提出, 应当站在战略资源产业发展的高度, 尽快规划发展四川省锂产业。矿石锂资源的综合利用便显得尤为重要。

目前锂矿石提锂的主流工艺为硫酸法, 锂矿石经转型焙烧和硫酸化焙烧后浸出, 再加入石灰调整 pH 至中性, 便可除去其中大量的杂质金属离子, 再加入碳酸钠进一步除  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ , 既可得到较为纯净的锂溶液, 而后蒸发浓缩, 得到的浓缩液再加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 将  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  转化为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。碳酸锂以细小但是易于沉淀的白色晶体沉淀出来, 经过反复洗涤、真空干燥即可得到碳酸锂成品<sup>[6,7]</sup>。

为了提高四川锂矿综合利用效率, 在传统锂辉石制碳酸锂工艺的基础上进行优化, 如主流硫酸法采用氢氧化钠中和法除去铁、铝等杂质, 但是副产硫酸钠附加值较低, 导致生产成本较高, 本论文研究以氨气替代强氧化钠中和法除杂制碳酸锂工艺, 此工艺中部分氨气可以循环使用, 节约了生产成本。但此种工艺在浓缩和精制锂溶液沉淀结晶过程中存在  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  复盐

收稿日期: 2021-01-26

基金项目: 四川省科技厅重点研发项目-四川锂辉石制工业级碳酸锂新工艺技术开发 (2019YFG0133)

作者简介: 程籽毅 (1996-), 男, 在读硕士研究生, 研究领域为矿产综合利用。

通信作者: 周堃 (1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为矿产综合利用, Email: kunzhou925@163.com。

产生,使溶液中锂浓度降低或使产品碳酸锂中夹带硫酸铵锂复盐导致纯度不高,影响了锂的收率和碳酸锂产品品质。基于以此种工艺体系中所存在的问题,亟需对  $\text{Li}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  三元体系在常温(25 °C)下的相平衡进行研究,探究其硫酸铵锂的复盐结晶区,并通过相平衡的研究探寻一种最适宜的工艺流程从而避免在浓缩沉锂的过程中产生硫酸铵锂复盐对整个碳酸锂产品的收率以及纯度造成影响,为四川锂矿石资源的综合利用提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

实验所用去离子水为成都超越科技有限公司(CD-UPT-II-20L型)超纯水机,电导率 $<4.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,实验过程中均用此水,其余药品见表1。

表1 实验试剂

Table 1 Experimental reagents

序号	名称	规格	厂家
1	一水硫酸锂	AR250 g	成都科隆化学品有限公司
2	硫酸铵	AR500 g	成都金山化学试剂有限公司
3	氯化钡	AR500 g	成都金山化学试剂有限公司
4	茜素红	AR 25 g	成都科隆化学品有限公司
5	硫酸钠	UG500 g	成都科隆化学品有限公司

### 1.2 实验仪器

实验主要使用仪器见表2。

表2 实验仪器

Table 2 laboratory apparatus

序号	设备	型号	厂家
1	电子分析天平	FA1204N型	JINGHAI 公司
2	恒温振荡器	HZ-9613Y	金坛市杰瑞尔电器有限公司
3	恒温磁力水浴锅	DF-101S	上海兴创科学仪器设备有限公司
4	原子吸收光谱仪	赛默飞 iCE3300	赛默飞世尔科技有限公司
5	超纯水机	CD-UPT-II-20L型	成都超越科技有限责任公司
6	阿贝斯折光仪	WYA型	仪电物光有限公司
7	X-ray 射线衍射仪	Ultima-IV型	日本理学

### 1.3 实验方法

采用等温溶解平衡法<sup>[8,9]</sup>开展相平衡研究。具体做法是向二元体系的饱和盐溶液中梯度加入另一种盐配制溶液(如向  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  饱和液<sup>[10]</sup>中梯度加入  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  或向  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  饱和液<sup>[11]</sup>中梯度加入  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )于 100 mL 蓝口瓶中。所配溶液置于恒

温振荡器中振荡(温度控制在  $298 \pm 0.5 \text{ K}$ )。定期取上层清液进行密度、折光率和组成分析(取样时应使体系静置至悬浮固体颗粒完全沉淀),以其密度、折光率和组成不变时作为平衡标志。确认体系达到平衡后,取上层清液进行化学成分分析,同时测定液相密度、折光率等物化性质,并取相应固相采用 XRD 和湿渣法进行固相分析。平衡液相密度采用称量瓶法测定,折光率用阿贝折射仪测定。

### 1.4 分析方法

$\text{Li}^+$  采用原子吸收光谱仪测定<sup>[10]</sup>;  $\text{SO}_4^{2-}$  采用茜素红—硫酸钡滴定法测定<sup>[12]</sup>;  $\text{NH}_4^+$  采用差减法测量;平衡固相分析方法: X-ray 射线衍射法和 Schreinemakers 湿渣法<sup>[13]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 三元体系 $\text{Li}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ // $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ 298 K 稳定相平衡实验研究

三元体系  $\text{Li}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  //  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  在 298 K 下等温溶解平衡时,其饱和溶液的液相组成、湿渣组成及其密度的相关相平衡数据如表3,该三元体系在 298 K 下的等温相图如图1。三元体系  $\text{Li}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  //  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  在 298 K 下稳定相图有3个结晶区,3条单变量曲线和2个共饱点(C、D)。为确定图3中各结晶区的固相组成采用湿渣法,如在实验过程中对4C和11D两点湿渣进行取样,用乙醇洗涤多次、滤纸擦干后送检 XRD 分析两共饱点的固相组成,其 XRD 分析结果如图2、图3所示。为确定图1中各点的液相组成,采用分析液相中离子浓度来确定液相中两种盐的质量分数,如在实验过程中对4C和11D两点液相进行取样,取5mL液相清液定容于100 mL容量瓶中,将定容后液体稀释一定倍数后送检原子吸收测定  $\text{Li}^+$  的摩尔浓度  $c_1$ ,再采用茜素红—硫酸钡滴定法测定  $\text{SO}_4^{2-}$  的摩尔浓度  $c_2$ ,由于液相中只存在  $\text{Li}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$ ,则  $\text{NH}_4^+$  的摩尔浓度  $c_3$  可由液相中电荷守恒关系( $c_1 + c_3 = 2c_2$ )计算得到,得到各离子浓度后则可计算在液相或固相中各组分的质量分数,如表3中所示。

共饱点 C 对应的平衡液相组成为  $w(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 7.12\%$ ,  $w[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 39.11\%$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}) = 53.77\%$ ;其平衡固相为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ 。共饱点 D 对应的平衡液相组成为  $w(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 22.02\%$ ,  $w[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 13.17\%$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}) = 64.81\%$ ;其平衡固相为  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ 。单变量曲线 AC, CD, DB 对应的平衡固相分别为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ ,其中复盐  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  的结晶区最大,

对应复盐  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  溶解度最小,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的结晶区最小, 对应  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的溶解度最大。由此三元体系

相图可见, 在  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  质量分数一定时,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  质量分数越大越容易进入复盐  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  的结晶区, 而在实

表 3 三元体系  $\text{Li}^+, \text{NH}_4^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  在 298 K 下溶解度、密度、折光率测定值

Table 3 Experm values of solubility, density and refractive index of ternary system  $\text{Li}^+, \text{NH}_4^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  at 298 K

序号	密度/(g · cm <sup>-3</sup> )	折光率/n <sub>0</sub>	液相组成/%		固相组成/%		平衡固相
			w(Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	w((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	w(Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	w((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
1, A	1.2471	1.3981	0.00	43.22	0.00	73.51	NS
2	1.2620	1.4001	3.75	39.85	1.60	70.00	NS
3	1.2660	1.4003	5.04	40.34	1.75	74.03	NS
4, C	1.2815	1.4013	7.12	39.11	33.93	51.01	NS + LNS
5	1.2714	1.3994	8.65	34.94	29.67	46.53	LNS
6	1.2604	1.3959	10.03	31.70	32.47	46.24	LNS
7	1.2571	1.3927	11.64	28.45	37.55	48.73	LNS
8	1.2545	1.3904	15.31	20.83	26.74	35.35	LNS
9	1.2538	1.3884	17.24	18.97	38.40	45.06	LNS
10	1.2584	1.3888	20.84	14.39	32.66	34.34	LNS
11, D	1.2624	1.3872	22.02	13.17	34.79	34.70	LNS + LS
12	1.2620	1.3880	23.53	11.92	54.28	6.16	LS
13	1.2457	1.3823	24.80	5.92	56.02	2.89	LS
14	1.2256	1.3785	25.82	2.81	58.30	2.35	LS
15, B	1.2175	1.3748	26.53	0.00	60.53	0.00	LS

注: NS— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; LS— $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; LNS— $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ 。

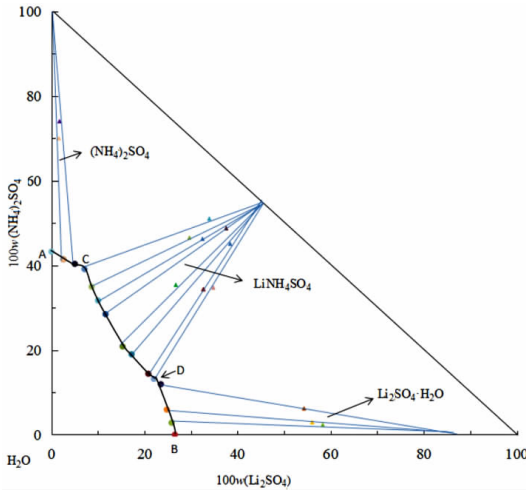


图 1 三元体系  $\text{Li}^+, \text{NH}_4^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  在 298 K 下相图  
Fig. 1 Phase diagram of ternary system  $\text{Li}^+, \text{NH}_4^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  at 298 K

际的工艺流程中为保证锂浸出液中沉锂的收率会在沉锂前对其进行浓缩, 则  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  质量分数会逐渐升高, 而此时  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的质量分数也会逐渐升高, 使得在浓缩过程中更容易进入复盐结晶区从而形成了复盐  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ 。通过此复杂三元体系的相平衡研究, 为使得在浓缩、沉锂过程中不形成复盐  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  的同时还能达到沉锂时锂浓度的要求, 则要通过控制  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  其中一种盐的质量分数, 因为沉锂过程中  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  为主要成分, 则选择控制  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的质量分数。以 11D 点为例, 在此点的

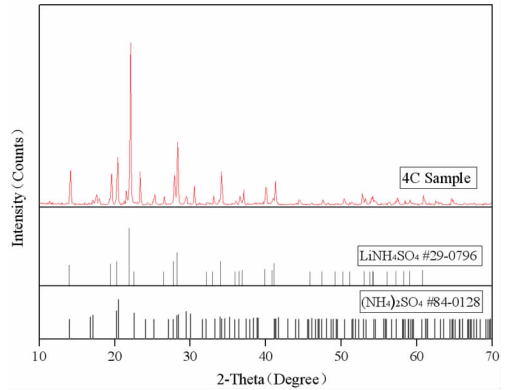


图 2 共饱点 C 处平衡固相 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD pattern of the invariant point C

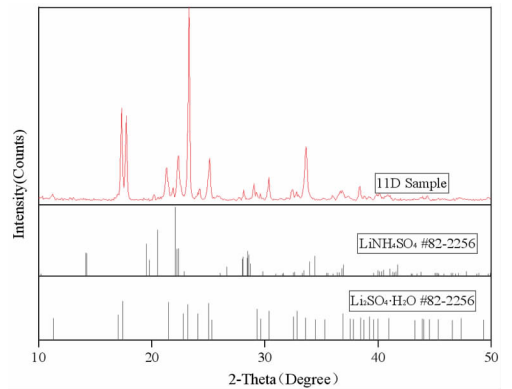


图 3 共饱点 D 处平衡固相 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD pattern of the invariant point D

$\text{Li}_2\text{SO}_4$  的质量分数已经达到了沉锂溶液中锂浓度的要求,在氨中和除杂之前采用钙离子沉淀法将锂溶液中锂硫比( $w(\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})/w(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )降到 1.6 以下,就可使得沉锂溶液始终保持在液相区而不进入复盐  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  结晶区,从而解决了在此工艺中形成复盐  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  导致碳酸锂纯度、收率不高的问题。

## 2.2 平衡液相物化性质研究

由表 3 中的数据绘制了该三元体系 298K 下平衡液相密度-组成图和折光率-组成图,分别如下图 4、图 5 所示。图 4 平衡液相密度-组成图中各点液相密度是由对各点进行取样 5 mL 样时,同时对此 5 mL 样品进行称量,质量与体积之比则为此液相点密度;图 5 平衡液相折光率-组成图中各点折光率数据是待液相达到平衡后对各点液相间隔 3 h 取样,3 次折光率误差不超过 0.000 1 则为次液相点折光率数据。

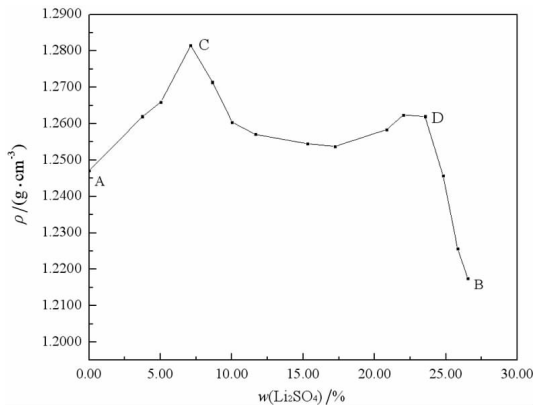


图 4 三元体系  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+//\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  在 298 K 下平衡液相-密度组成图

Fig. 4 The ternary system  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+//\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  equilibrium liquid phase - density composition diagram at 298K

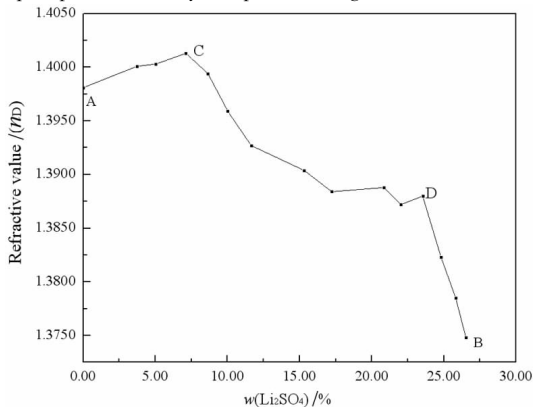


图 5 三元体系  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+//\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  在 298K 下平衡液相-折光率组成图

Fig. 5 The ternary system  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+//\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  equilibrium liquid phase - refractive index composition diagram at 298K

折光率-组成图中,在 AC 段中平衡液相的密度和折光率随着  $w(\text{Li}_2\text{SO}_4)$  逐渐增大而增大;CD 段平衡液相密度随着  $w(\text{Li}_2\text{SO}_4)$  逐渐增大而缓慢减小且减小速率变慢,折光率随着  $w(\text{Li}_2\text{SO}_4)$  逐渐增大而减小;DB 段密度和折光率均随着  $w(\text{Li}_2\text{SO}_4)$  逐渐增大而减小,由此可见密度、折光率随平衡液相中  $w(\text{Li}_2\text{SO}_4)$  变化趋势基本相同,其单变量曲线呈现规律性变化。

## 3 结论

(1) 本实验测定了三元体系  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+//\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  在 298 K 下相平衡数据并绘制了相图,得出该三元体系为复杂三元体系,且有复盐生成。整个相图有 3 个结晶区,3 条单变量曲线和 2 个共饱点。

(2) 3 个结晶区分别为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和复盐  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ , 其中复盐  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  的结晶区最大,溶解度最小;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  结晶区最小溶解度最大;由此可见在含有锂离子和铵根离子的体系中更容易结晶析出复盐  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ 。

(3) 该实验结果填补了  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+//\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  三元体系相图数据的空白,由此相平衡数据和相图,可以指导锂辉石湿法冶金工艺中采用氨中和除杂技术和碳酸铵纯化技术中出现的一些问题。

例如,在锂浸出液中硫酸锂含量一定的情况下,随着浓缩时浸出液中  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的浓度增高,则易析出复盐  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ , 此时通过控制含锂溶液中锂硫比  $[w(\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})/w((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)]$  小于 1.6 就可使其在浓缩和碳化沉锂的阶段不形成复盐  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ , 从而提高了产品收率和质量,为此类工艺提供了科学的指导。

## 参考文献:

- [1] 周平,唐金荣,张涛. 全球锂资源供需前景与对策建议[J]. 地质通报. 2014(10):1532-1538.
- [2] 张念,张逸航. 未来我国动力电池对锂需求的展望[J]. 中国有色金属, 2019(24):42-43.
- [3] 崔晓林. 中国锂矿资源需求预测及供需分析[D]. 中国地质大学(北京).
- [4] 胡萍,刘明,傅利华. 碳酸锂工艺技术分析[J]. 世界有色金属. 2016(20):48-49.
- [5] 吴秉东,张姚. 四川省锂矿资源现状及开发利用前景[J]. 采矿技术. 2016(4):16-19.
- [6] 薛峰峰,郭琬,周苏,等. 粗品碳酸锂制备高纯碳酸锂工艺研究[J]. 无机盐工业. 2018(1):46-48.
- [7] 苏慧,朱兆武,王丽娜,等. 矿石资源中锂的提取与回收研究进展[J]. 化工学报, 2019, 70(1):10-23.
- [8] 牛自得. 水盐体系相图及其应用[M]. 天津:天津大学出版社, 2002: 172-182.
- [9] 郑秋风,罗军,陈帅,等. 298.2 K 四元体系  $\text{MgCl}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  相平衡实验及溶解度计算[J]. 化工学报. 2020(12):5443-

在图 4 平衡液相密度-组成图中和图 7 平衡液相

5451.

[10] 孙玖,王如燕,侯向阳,等. 三元体系  $\text{Li}^+, \text{Cs}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  298K 稳定相平衡研究[J]. 矿产保护与利用, 2019(2):59-63.

[11] 曹吉林,章永洁,纪志永,等. 25 °C  $\text{K}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  体系相平衡的研究[J]. 河北工业大学学报. 2002(3):14-17.

[12] 张学平,周小玲,范绍奇,等. 三元体系  $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  298 K 相平衡[J]. 化学工程. 2020(7):59-61.

[13] FOSBOL P L, THOMSEN K, STENBY E H. Reverse Schreinemakers Method for Experimental Analysis of Mixed-Solvent Electrolyte Systems [J]. Journal of Solution Chemistry, 2009, 38(1):1-14.

## Stable Phase Equilibrium of the Ternary System $\text{Li}^+, \text{NH}_4^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 298 K

CHENG Ziyi, WEI Zhuo, HE Zhiyan, XIAO Shuyun, WANG Yanxu, ZHOU Kun

College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

**Abstract:** Sichuan Jiayika, Lijiagou and other places have rich spodumene reserves, it provides an important source of raw materials for downstream lithium battery energy storage materials and other fields. In the traditional spodumene production process of lithium carbonate, sodium hydroxide neutralization method is used to remove impurities such as iron and aluminum. However, the added value of by-product sodium sulfate is low, resulting in high production costs. This paper studies the process of replacing strong sodium oxide with ammonia gas to neutralize impurities to prepare lithium carbonate, it was found that  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  double salt was produced during the precipitation and crystallization process of refined lithium solution, which affected the yield of lithium and the quality of lithium carbonate products. In order to solve the problem, the stable phase equilibrium relationship of the ternary system  $\text{Li}^+, \text{NH}_4^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  at 298 K was studied by the isothermal dissolved equilibrium method. The solubility, density and refractive index data of each component of the equilibrium liquid phase were measured, and the phase diagram, density-composition diagram and refractive index composition diagram of the system were drawn. The results show that this system is a complex ternary system, with the formation of  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  double salt; its stable phase diagram consists of 3 solid phase crystallization regions, 3 univariate curves, 2 invariant points, 3 crystallization regions corresponding to  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ , And double salt  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  crystallization area is the largest. The research results show that in order to avoid the production of  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  double salt, It is necessary to reduce the lithium-sulfur ratio ( $w(\text{Li}_2\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} / w(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) in the lithium solution to less than 1 through the calcium ion precipitation method at the front end of the spodumene-made industrial-grade lithium carbonate process, the research results provide theoretical guidance for the use of ammonia neutralization and impurity removal in the Sichuan spodumene hydrometallurgical process.

**Key words:** lithium sulfate; ammonium sulfate; phase equilibrium; lithium ammonium sulfate double salt

引用格式:程籽毅,魏卓,何智妍,肖淑云,王彦旭,周堃. 三元体系  $\text{Li}^+, \text{NH}_4^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  298 K 相平衡研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1):141-145.

Cheng ZY, Wei Z, He ZY, Xiao SY, Wang YX, and Zhou K. Stable Phase Equilibrium of the Ternary System  $\text{Li}^+, \text{NH}_4^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  at 298 K[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 141-145.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)