

# 熔盐电解法的气体研究及其对电解的影响

李泽全, 但林阳, 李雪敏, 刘楠, 白晨光, 扈玫珑

(重庆大学, 重庆 401331)

**摘要:** 采用离子色谱、火焰吸收等方法分析反应器中的残渣和尾气凝液, 结果表明: 残渣的主要成分为  $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CrCl}_2/\text{CrCl}_3$  和  $\text{CaCl}_2$ , 其中以铁的氯化物含量最高; 凝液主要由  $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  以及金属氯化物所组成。分析认为反应器内的气体包括:  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、金属氯化物蒸气和通入的氩气等。模拟计算表明, 在常用的 1.0 L/min 的氩气流量下, 难以将反应器内的  $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}$  等腐蚀性气体及时排出反应器, 它们与反应器内壁发生反应形成金属氯化物, 对设备造成严重腐蚀, 并且会对电解过程产生一定的影响。通过模拟计算不同流量的氩气在反应器内的流动状况, 并结合尾气吸收实验, 确定在 2 h 的预电解期, 氩气通入量宜改为 5.0 L/min。在不同的氩气通入方案下电解  $\text{TiO}_2$  发现, 改进后的氩气通入方案有利于电解速度的提高, 且设备的腐蚀情况有所缓解。

**关键词:** 熔盐电解法; 气体组分; 氩气流动

中图分类号: TF111

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3767-06

2000 年, 由 Fray 等 3 位学者提出了熔盐电解工艺 (FFC 工艺), 并且成功地以  $\text{TiO}_2$  为原料, 电解制备出了 Ti, 引起广泛关注<sup>[1]</sup>。到目前为止, 采用该方法已经在实验室成功的制备了多种金属和合金。

该法的核心是将金属氧化物制备成阴极, 在低于金属熔点的温度和熔盐的分解电压下进行电解, 金属氧化物发生脱氧反应形成金属, 脱除的  $\text{O}^{2-}$  进入熔盐并迁移到阳极放电生成  $\text{CO}_2$  或  $\text{O}_2$ 。研究发现,  $\text{CaCl}_2$  熔盐中不可避免的存在有  $\text{CaO}$ , 主要来源于  $\text{CaCl}_2$  的高温水解<sup>[2-4]</sup>以及脱除的  $\text{O}^{2-}$  进入熔盐所形成<sup>[5]</sup>, 850 °C 时,  $\text{CaO}$  的理论分解电压为 2.6 V, 而实验施加的电压为 3.0~3.2 V, 因此,  $\text{CaCl}_2$  熔盐中的  $\text{CaO}$  分解形成有强还原能力的  $\text{Ca}$  ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}+\text{e}$ ), 使得熔盐电解法制备金属的过程中存在有钙热还原过程<sup>[4,5]</sup>。

作为熔盐的氯化物, 特别是  $\text{CaCl}_2$ , 具有很强的吸水性, 结晶水的脱除困难<sup>[6]</sup>。而且盛放熔盐的石墨坩埚为多次使用, 其多孔结构中所吸附的水分在低温段时也难以完全除去。水分的存在使得  $\text{CaCl}_2$  在高温时发生水解反应形成  $\text{HCl}$ , 水解方程式如下<sup>[2]</sup>:



从节约资源的角度考虑, 目前熔盐电解所通入的氩气流量较小 (约 1.0 L/min), 造成  $\text{CaCl}_2$  水解形成的  $\text{HCl}$  等气体在反应器内时间停留过长, 对反应器造成严重腐蚀, 特别是焊缝部分, 最先发生破损, 如图 1;



图 1 反应器的腐蚀情况

Fig. 1 Corrosion of apparatus

而且  $\text{HCl}$  等气体的存在, 也会对实验造成影响。

针对上述问题, 本实验通过研究熔盐电解法在升温过程中的尾气凝液以及反应器中的残渣, 确定反应器内部气体的组成; 并采用计算机模拟了不同流量的氩气在反应器内的流动情况; 研究了不同流量的氩气, 对电解实验的影响。

## 1 实验

### 1.1 尾气的收集与分析检测

石墨坩埚盛放 1000 g 分析纯无水  $\text{CaCl}_2$  为熔盐, 温度由程序控制, 升温程序如下, 阶段 1: 室温  $\rightarrow$  150 °C  $\rightarrow$  保温 1 h、阶段 2: 150 °C  $\rightarrow$  300 °C  $\rightarrow$  保温 4 h、阶

收稿日期: 2016-12-20

基金项目: 中央高校基本科研项目 (CDJXS11221172); 重庆大学大型仪器设备开放基金 (201606150027)

作者简介: 李泽全, 男, 1970 年生, 博士, 副教授, 重庆大学化学化工学院, 重庆 401331, 电话: 023-65678940, E-mail: lzq0313@cqu.edu.cn

段 3: 300 °C → 500 °C → 保温 4 h、阶段 4: 500 °C → 900 °C → 保温 4 h, 升温速率 5 °C/min。阶段 1 时未加装反应器盖, 目的是除去反应器内部与石墨坩埚中吸附的水分, 进入阶段 2 将无水 CaCl<sub>2</sub> 放入石墨坩埚, 加装反应器盖, 通入 1.0 L/min 氩气, 在尾气出口加装冷凝管, 收集各个温度阶段的冷凝液体。实验完成后, 在反应器口的不同位置取样残渣, 共 0.6101 g 溶于 20 mL 去离子水, 配制成残渣溶液。

将收集到的凝液与残渣溶液用离子色谱 (ICS-5000)、火焰吸收 (ZEENIT-7004P)、pH 计 (PHS-25) 以及一定的化学方法进行检测, 确定凝液与残渣的组成。

### 1.2 氩气通入流量以及通入时间的确定

考虑充分利用预电解期, 模拟 850 °C 时, 不同流量的氩气在反应器内的流动状况, 确定较优的氩气流量。

用实验方法确定氩气的通入时间。石墨坩埚盛放 1000 g 分析纯无水 CaCl<sub>2</sub> 为熔盐, 程序升温至 850 °C, 通入氩气, 在尾气出口加装尾气吸收装置, 用 500 mL 去离子水 (pH=6.40) 吸收尾气, 同时采用 pH 计 (PHS-25) 测定吸收液的 pH 值变化, 确定氩气的通入时间。

### 1.3 不同氩气通入方案电解制备金属钛

采用分析纯 TiO<sub>2</sub>, 经研磨, 15 MPa 压制, 高温烧结后制成 18 mm × 1 mm 的阴极片, 将其与钼棒固定作为电解实验的阴极。石墨坩埚盛放 1000 g 无水 CaCl<sub>2</sub> 置于反应器中, 根据不同的方案通入氩气, 程序升温至 850 °C, 用空载钼棒作为阴极, 高纯石墨棒作为阳极, 施加 2.4 V 电压预电解 2 h, 除去熔盐中的杂质。电解时, 将悬挂有 TiO<sub>2</sub> 的阴极片浸入 CaCl<sub>2</sub> 熔盐中, 高纯石墨棒作为阳极, 施加 3.2 V 电压进行电解。

电解产物在氩气氛围下冷却至室温, 再用蒸馏水超声清洗, 60 °C 干燥。采用 X 射线衍射 (Shimadzu X-ray 6000) 分析相组成。

氩气的通入方案。method 1: 全程 1.0 L/min; method 2: 升温期 1.0 L/min, 预电解期 5.0 L/min, 电解期 1.0 L/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 尾气凝液以及残渣的检测分析与讨论

反应器的升温过程中, 均能收集到冷凝液体, 基本性质列于表 1。虽然采用无水 CaCl<sub>2</sub> 作为熔盐, 但无水 CaCl<sub>2</sub> 的吸湿性强, 结构多孔, 在储存与使用过程中不可避免的会出现吸附水分, 而且石墨坩埚也为多次使用, 其中吸附的水分在低温段时也难以完全除去。

从表 1 来看, 阶段 2 收集到的凝液最多, 随着温度升高, 凝液减少, 阶段 4 时仅收集到 0.5 g 凝液。Chen<sup>[2]</sup>等通过循环伏安法发现, 在预电解时存在水分

表 1 各阶段收集凝液的基本性质

Table 1 Basic properties of solutions collected in various stages

Stage No.	Color	Mass/g	pH	Reaction with magenta
1	-	-	-	-
2	Colourless	23.515	5.02	Slight fading
3	Colourless	4.382	1.25	Obvious fading
4	Yellow	0.503	0.22	Obvious fading

\*No.1~4 are condensates collected from temperature-rise stages 1~4, respectively

杂质的去除, 贡献了一部分背景电流。翁启钢<sup>[7]</sup>等发现, 预电解时间达到 15 h 才可有效去除熔盐中的水分。所以水分存在于整个升温乃至电解过程。

表 2 为标准样品中无机阴离子的含量, 表 3 为测试样品中无机阴离子的含量。图 2a、2b、2c 分别为标准物质、阶段 3、4 凝液的离子色谱图, 由于 Cl<sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的保留时间非常接近, 离子色谱不能有效分离, 统称为氯化物。

由图 2b、2c 可知, 凝液主要是氯化物与少量未知物, 对未知物采用多种手段均难以有效分离, 无法确定成分, 考虑反应器内环境复杂, 暂视为杂质。凝液中的阴离子以氯化物为主, 由于 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在高温下均不稳定, 可以排除此 2 种阴离子的存在; 收集到的凝液能够使品红发生褪色, 因此凝液中存在有 Cl<sup>-</sup> 与 ClO<sup>-</sup>。综合图 2 及表 3, 表明凝液中均含有氯化物, 且随着温度的升高, 凝液中氯化物的含量升高, 阶段 3、4 收集到的凝液为强酸性 (表 1), 表明凝液中存在有 HCl 与 HClO。

反应器使用 310S (06Cr25Ni20) 不锈钢制造, 实验以 CaCl<sub>2</sub> 作为熔盐, 通过火焰吸收法, 测定凝液和残渣中 Ca、Fe、Cr、Ni 4 种元素的含量。表 4 是凝液的火焰吸收测试结果, 凝液中存在有 Ca、Fe、Cr、Ni 4 种元素, Ca 来源于 CaCl<sub>2</sub> 的高温气化, Fe、Cr、Ni 来源于 HCl 等对反应器内壁腐蚀所形成金属氯化物的高温气化。随着温度的升高上述 4 种元素的含量增加, 室温~500 °C 收集到的凝液, 含量为 10<sup>-9</sup>, 10<sup>-6</sup> 级, 500~900 °C 收集到的凝液, 金属元素的含量剧增; 900 °C 后

表 2 标准样品中无机阴离子含量

Table 2 Concentrations of inorganic anion in Std. solution

Std. solution	Ret. Time/ min	Height/ μs	Area/ μm·min	Amount/ mg L <sup>-1</sup>
Fluoride	3.80	6.585	1.085	1.254
Chloride	5.52	85.227	15.210	26.621
Nitrate	8.91	28.233	8.350	26.834
Sulfate	10.89	12.415	11.106	28.354

表 3 测试样品中无机阴离子含量

Table 3 Mass concentrations of inorganic anion in samples				
No.	Ret. time/min	Height/ $\mu\text{s}$	Area/ $\mu\text{m}\cdot\text{min}$	Amount/ $\text{g L}^{-1}$ *
3	5.637	135.990	47.940	16.780
4	5.673	319.408	125.782	44.028
5	5.601	70.692	23.955	20.963

\* The dilution factors were calculated. \*No.5 was slag solution

收集到的凝液呈现黄色， $\text{Fe}^{2+}$ 一般呈现浅绿色， $\text{Fe}^{3+}$ 呈现黄色，所以该凝液存在有  $\text{Fe}^{3+}$ ；而 Cr、Ni 的含量较低其特征颜色不明显，但是在空气下，均会以较高价态存在。通过离子色谱和火焰吸收的结果推断，凝液中存在  $\text{HClO}$ 、 $\text{HCl}$  和 Fe、Ca、Cr、Ni 的金属氯化物。

实验完成后，会在反应器口出现残渣覆盖，在空气中暴露一段时间后，残渣由白色变为绿色再变为橘黄色，且伴有较强的吸水性，如图 3。图 2d 的残渣溶液离子色谱图表明，残渣溶液的阴离子部分也主要是氯化物，结合表 4 的火焰吸收结果可推测，残渣溶液的主要组成为  $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CrCl}_2/\text{CrCl}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ ，其中以铁的氯化物含量最高。

金属氯化物在高温环境下均会发生不同程度的气

化，以  $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$  的熔点较低而蒸汽压较大(表 5<sup>[8]</sup>)，因而残渣和凝液中均以铁元素的含量最高。由于在反应器口通有保护密封垫圈的冷凝水，该处器壁的温度相对较低，气化的金属氯化物在此凝固，形成图 3 的残渣带。残渣在空气中的变色现象与氯化铁的物理性质符合， $\text{FeCl}_2$  可呈现灰白色，吸湿形成  $\text{FeCl}_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})/\text{FeCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ，出现蓝绿色；并且， $\text{FeCl}_2$  在空气中易被氧化形成  $\text{FeCl}_3$  与  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，吸水后形成  $\text{FeCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ，从而出现橘黄色。而其他氯化物的颜色也与上述变化接近。

实验中发现残渣附着能力强，清理困难，会在反应器内部、密封盖底部出现大量残留。高绍国等<sup>[9]</sup>实验证明  $\text{FeCl}_3$  在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时升华， $300\text{ }^\circ\text{C}$  时开始微量分解，随着温度升高其分解速率加快，到  $750\text{ }^\circ\text{C}$  时剧烈分解，并得出相应的分解速率曲线。分解方程式如下：



采用便携式氯气检测仪对尾气进行检测，发现在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  开始出现  $\text{Cl}_2$ ，且随温度的升高，含量逐渐增加，符合  $\text{FeCl}_3$  的热分解性质。生成的  $\text{Cl}_2$  与反应器中的水分反应形成  $\text{HCl}$  与  $\text{HClO}$ 。

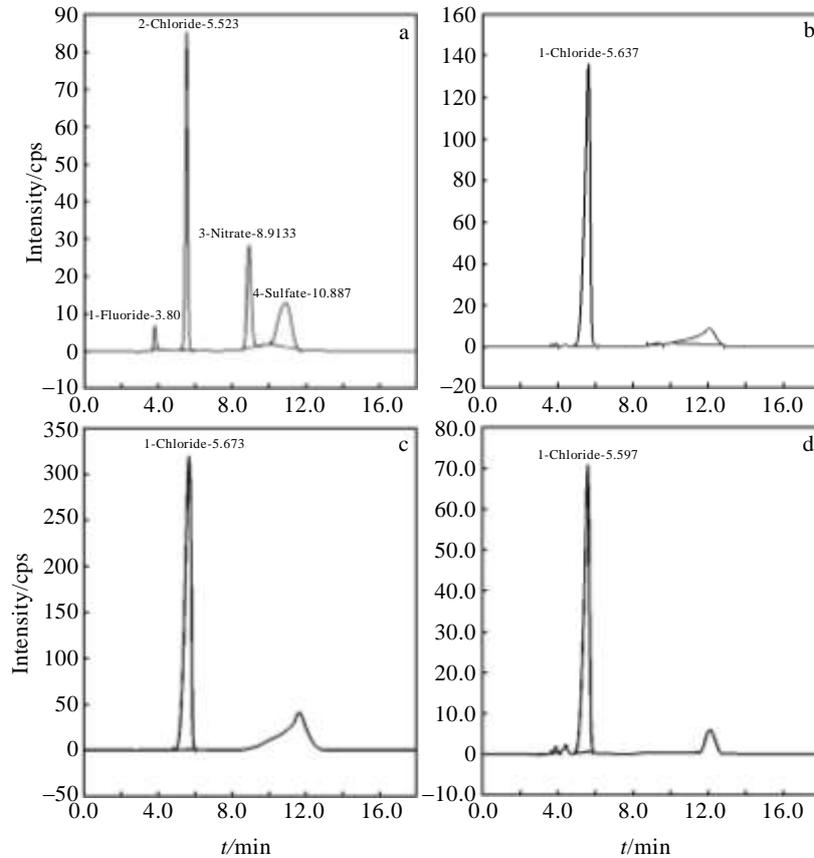


图 2 标准溶液和样品的离子色谱图

Fig.2 Ion chromatograms of standard solution (a); condensates samples diluted 200 times in stage 3 (b) and 200 times in stage 4 (c); slag solution diluted 500 times (d)

表 4 火焰吸收测试结果

Table 4 Results of flame absorption

No.	Ca(422)/g L <sup>-1</sup>	Fe(248)/g L <sup>-1</sup>	Cr(357)/g L <sup>-1</sup>	Ni(216)/g L <sup>-1</sup>
2	0.652×10 <sup>-5</sup>	0.502×10 <sup>-5</sup>	-	-
3	0.252×10 <sup>-3</sup>	0.823×10 <sup>-3</sup>	0.318×10 <sup>-4</sup>	0.412×10 <sup>-4</sup>
4	0.231	2.066	0.140×10 <sup>-1</sup>	0.502×10 <sup>-1</sup>
5	1.253	7.505	0.502	0.615

表 5 金属氯化物的熔点(M<sub>T</sub>)和蒸气压达到 10 Pa 的温度(T<sub>p</sub>)

Table 5 Melting point (M<sub>T</sub>) of metal chlorides and temperature (T<sub>p</sub>) of vapor pressure reaching 10 Pa

Chloride	FeCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	CrCl <sub>2</sub>	CrCl <sub>3</sub>
M <sub>T</sub> /°C	303	576	1030	820	1150
T <sub>p</sub> /°C	167	536	607	740	611

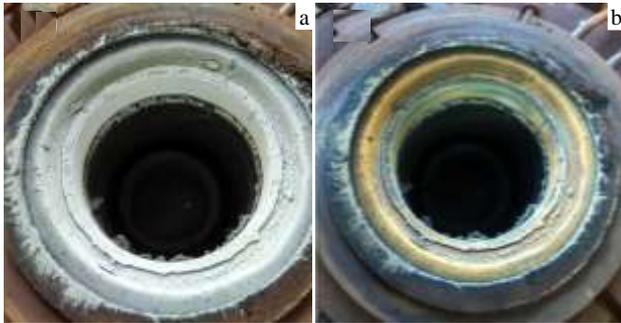


图 3 残渣的颜色变化

Fig. 3 Slag color change: (a) grey when opened furnace cover and (b) green and chrysoidine after 1 h in air

从表 1 来看, 300 °C 时收集的凝液使品红溶液褪色的能力不强, 由于该温度段的 FeCl<sub>3</sub> 分解速率缓慢, 产生 Cl<sub>2</sub> 量少, 而此温度段的水分最多, 形成 HClO 的浓度有限。当进入 300 °C 以后, FeCl<sub>3</sub> 的分解速率

逐步加快, 产生的 Cl<sub>2</sub> 增多, 而此时反应器中的水分已经大大减少, 形成 HClO 的浓度迅速增加, 对品红溶液褪色的能力增强。因此, 反应器中的气体组分包括 HCl、HClO、Cl<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O(下文统称为腐蚀性气体)、气化的金属氯化物和通入的氩气等。

更重要的是, 残渣(图 3)的存在表明, 实验所采用 1.0 L/min 的氩气并不能将腐蚀性气体及时有效的排出反应器, 使得腐蚀性气体在反应器内的停留时间过长, 对反应器造成严重腐蚀。

### 2.2 不同流量的氩气在反应器中的流动模拟

模拟实验装置如图 4a 所示, 氩气以一定流量流入, 经反应器后流出, 目的是保证反应器内的氩气氛围, 避免制备出的金属在高温下与环境气体发生反应。

图 4b~4e 是计算机模拟 850 °C 时, 不同流量的氩气在反应器内的流动状况。从图中来看, 流体主体脱离进气管壁, 发生边界层分离, 使得在氩气入口附近形成涡流, 随着氩气流量的增加, 涡流的范围扩大; 同时氩气的流速下降。

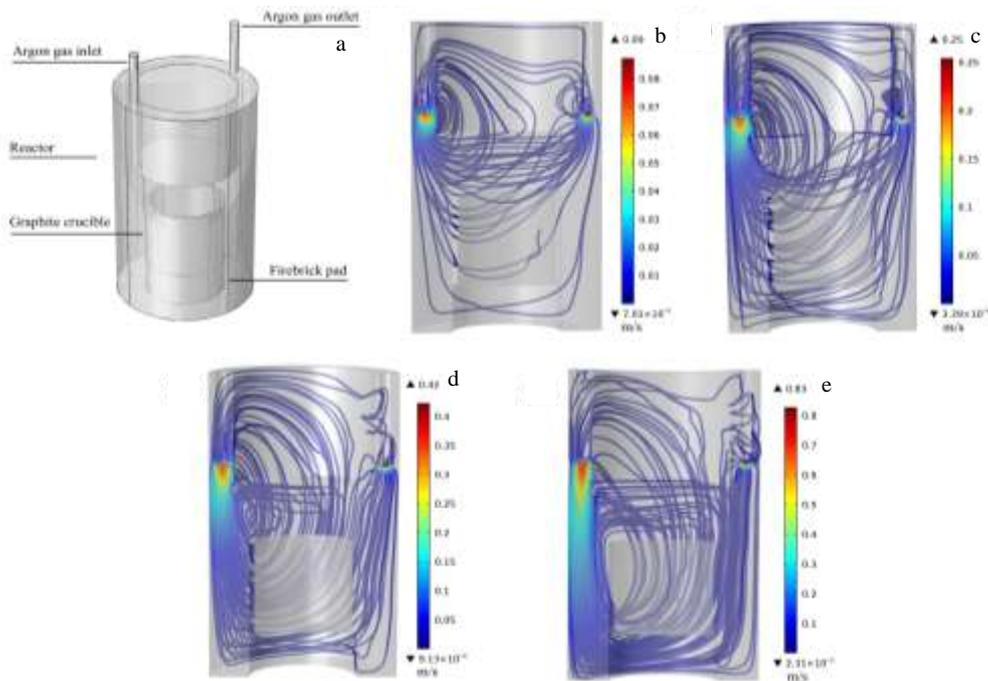


图 4 模拟反应器装置及在 850 °C 模拟计算不同的氩气流量得到的氩气流线图

Fig. 4 Simulated apparatus (a); fluid streamlines of Ar in different flow: (b) 1.0 L/min, (c) 3.0 L/min, (d) 5.0 L/min, and (e) 10.0 L/min at 850 °C

由图 4b 可知 1.0 L/min 的氩气在反应器内的流动较差，反应器内存在死区，腐蚀性气体难以及时排出反应器，容易与反应器内壁发生反应形成金属氯化物，造成反应器内壁的腐蚀。氩气的流量提升到 3.0 L/min 后，氩气的流动基本能够覆盖整个反应器，但流速较慢，如图 4c 所示。氩气流量提高到 5.0 L/min 时，氩气的流动覆盖整个反应器，且在反应器内的流速有所提高，有利于腐蚀性气体排出，如图 4d。由图 4e 可知，氩气流量提升到 10.0 L/min 后，虽然氩气在反应器内的流速有所增加，但是流动状况没有得到进一步改善，而且实验发现 10.0 L/min 的氩气在干燥器连接处流速过快（约 8.0 m/s），易造成连接处胶管脱落，难以操作，并且氩气资源的耗费较大。因此，在目前的实验条件下选择较优的氩气的通入方案为 3.0~5.0 L/min。

图 5 是不同氩气流量下尾气吸收液的 H<sup>+</sup>浓度变化。腐蚀性气体的主要成分为 HCl, Cl<sub>2</sub>, HClO 均易溶于水，因此，通过去离子水吸收尾气，测定其吸收液的 pH 值能判断反应器内的腐蚀性气体的排出情况。由图 5 可知，随着时间的延长吸收液中 H<sup>+</sup>浓度均逐渐升高，但 1.0 L/min 的氩气条件下吸收液中的 H<sup>+</sup>浓度明显小于 5.0 L/min 的氩气条件，说明 1.0 L/min 的氩气不能有效排出反应器内的腐蚀性气体，符合模拟结果。通入 5.0 L/min 的氩气 100 min 后，吸收液的 H<sup>+</sup>浓度基本不再变化，表明反应器内部的腐蚀性气体基本排尽。因此，为保证后续实验能够有效的排出腐蚀性气体，确定实验方案为 2 h 的预电解期采用 5.0 L/min 的氩气，电解时改为 1.0 L/min 的氩气。

### 2.3 不同氩气通入方案对电解产物组成的影响

图 6 是不同氩气通入方案下，3.2 V 恒电压电解 2 h (a) 和 4 h (b) 后产物的 XRD 图谱，比较可知方案 2 的电解效果较优。由于 CaCl<sub>2</sub> 在升温过程中发生水解形

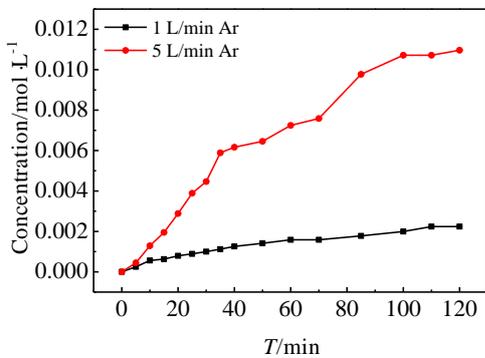


图 5 反应器 850 °C，1.0 L/min 和 5.0 L/min 的氩气条件下，500 mL 尾气吸收液的 H<sup>+</sup>浓度随时间的变化

Fig.5 Change of H<sup>+</sup> concentration of 500 mL tail gas absorption liquid at 1.0 L/min and 5.0 L/min Ar, 850 °C

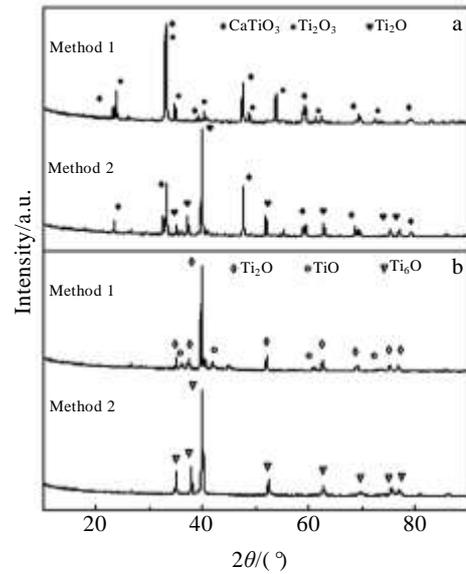


图 6 TiO<sub>2</sub> 在 3.2 V，850 °C 和不同氩气通入方案下电解 2 和 4 h 后产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of products from electrolysis of the TiO<sub>2</sub> pellets using different methods of Ar flow at 3.2 V, 850 °C for 2 h (a) and 4 h (b)

成 CaO，以及电解过程中 O<sup>2-</sup>从阴极 TiO<sub>2</sub> 脱除进入熔盐，形成 CaO，CaO 在 3.0~3.2 V 的电压下分解，在阴极附近形成具有较强还原能力的 Ca (Ca<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>+e<sup>-</sup>)，使得 FFC 的电解过程存在有钙热还原的作用<sup>[5,9]</sup>。

Suzuki<sup>[10]</sup>研究发现，在氯化钙熔盐中添加 0.5%~1.0% (摩尔分数) 的 CaO 能够缩短实验时间，得到含氧量较低的金属钛。杜继红<sup>[11,12]</sup>在 TiO<sub>2</sub> 中掺杂 CaCO<sub>3</sub>、CaO 粉末制备阴极，实验发现，随着掺杂量的增加，电脱氧反应速度加快，分析认为 CaCO<sub>3</sub>、CaO 的加入，增加了阴极的孔隙率，并且引入了钙热还原的作用使得电解效率提高。

由 2.1 节的分析结果可知，反应器的气体成分复杂，包括有 HCl、HClO、Cl<sub>2</sub> 和金属氯化物的蒸气等。在 1.0 L/min 的氩气流量下，并不能将上述气体有效排出反应器，气体中的 HCl、HClO、Cl<sub>2</sub> 都能与 Ca 发生反应，形成 CaCl<sub>2</sub> 等，使熔盐中的 Ca 浓度下降，所以采用方案二的氩气通入方案后，电解还原的效果优于方案一。

同时，实验发现，使用方案二后，其反应器口的残渣量减少，反应器内部的腐蚀有所缓解。

### 3 结 论

1) 凝液主要由 HCl、HClO、H<sub>2</sub>O 以及金属氯化物组成；残渣的主要成分是金属氯化物，包括有 FeCl<sub>2</sub>/

FeCl<sub>3</sub>、NiCl<sub>2</sub>、CrCl<sub>2</sub>/CrCl<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub>。反应器内的气体成分包括: Cl<sub>2</sub>、HCl、HClO、H<sub>2</sub>O 以及金属氯化物蒸气等。

2) 在 5.0 L/min 的氩气流量下, 有利于排出反应器内部的腐蚀性气体。

3) 改进后的氩气通入方案为: 升温期 1.0 L/min, 预电解期 5.0 L/min, 电解期 1.0 L/min。电解效果相比传统的氩气通入方案所有提高, 且反应器的腐蚀有所缓解。

致 谢: 感谢重庆大学分析测试中心, 重庆大学矿山开采与安全虚拟仿真实验教学中心的支持。

#### 参考文献 References

- [1] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. *Nature*[J], 2000, 407(6802): 361
- [2] Chen G Z, Fray D J. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2002, 149(11): 255
- [3] Shi Junge(史军歌), Yang Defeng(杨德凤). *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*(石油化工腐蚀与防护)[J], 2013, 30(4): 1
- [4] Wang Bin(王 斌), Liu Kuiren(刘奎仁), Chen Jianshe(陈建设). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(11): 2014
- [5] Li Wei(李 伟). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Wuhan: Wuhan University, 2010
- [6] Wu Jinyu(吴锦瑜). *Chlor-Alkali Industry* (氯碱工业)[J], 2016, 52(5): 23
- [7] Weng Qigang(翁启刚), Qiu Zili(邱子力), Yuan Tiechui(袁铁锤) et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2015, 20(2): 155
- [8] Tu Jiangping(涂江平), Li Zhizhang(李志章), Mao Zhiyuan(毛志远). *Materials Review*(材料导报)[J], 1993(6): 23
- [9] Gao Shaoguo(高绍国). *Chemical Production and Technology* (化工生产与技术)[J], 2010, 17(5): 55
- [10] Suzuki R O, Koh T, Katsutoshi O. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2003, 34(3): 287
- [11] Du Jihong(杜继红), Xi Zhengping(奚正平), Li Qingyu(李晴宇) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2007, 31(3): 336
- [12] Du Jihong(杜继红), Xi Zhengping(奚正平), Li Qingyu(李晴宇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 347

## Gas of Molten Salt Electrolysis and Its Impact on Electrodeoxidation

Li Zequan, Dan Linyang, Li Xuemin, Liu Nan, Bai Chenguang, Hu Meilong  
(Chongqing University, Chongqing 401331, China)

**Abstract:** Ion chromatography and flame atomic absorption were used to analyze condensates collected at various temperatures and slag. The results show that the main components of slag are FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>2</sub>/CrCl<sub>3</sub> and CaCl<sub>2</sub>; the condensates are made up of CaCl<sub>2</sub>, HCl, HClO, H<sub>2</sub>O and metal chlorides. The gas in reactor includes Cl<sub>2</sub>, HCl, HClO, H<sub>2</sub>O, Ar and metal chlorides. The 1.0 L/min argon flow in reactor at 850 °C was simulated, indicating that it is very difficult to vent the HCl, HClO, et al, so these gases react with reactor wall to produce metal chlorides, which leads to serious corrosion. At the same time, HCl and HClO could influence electrodeoxidation. Based on simulation and tail gas absorption experiment, argon flow increases to 5.0 L/min in 2 h of pre-electrolysis, which can effectively vent the HCl, HClO, et al. This improvement could enhance the electrolysis velocity and resolve the corrosion problem.

**Key words:** molten salt electrolysis; gas component; argon flow

Corresponding author: Li Zequan, Ph. D., Associate Professor, College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, P. R. China, Tel: 0086-23-65678940, E-mail: lzq0313@cqu.edu.cn