

ICS 71.060.99

CCS G 14

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXX—XXXX

代替 HG/T XXXX—2010

液流电池用铁铬电解液

Electrolyte for iron chromium flow battery

(征求意见稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会（SAC/TC63/SC1）归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

液流电池用铁铬电解液

1 范围

本标准规定了液流电池用铁铬电解液的要求、试验方法、检验规则以及标志、标签、包装、运输、贮存。

本标准适用于盐酸体系的铁铬液流电池。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 4472—2011 化工产品密度、相对密度的测定

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 32116 循环冷却水中总有机碳（TOC）的测定

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第1部分：标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第3部分：试剂及制品的制备

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 要求

4.1 外观：绿色液体。

4.2 液流电池用铁铬电解液按照本文件规定的试验方法检测应符合表 1 的规定。

表 1

项 目	指 标
总铁 (g/L)	\geq 56.0
三价铁 (g/L)	\leq 2.6
铬 (g/L)	\geq 52.0
钙 (mg/L)	\leq 120
镁 (mg/L)	\leq 120
锰 (mg/L)	\leq 200
锌 (mg/L)	\leq 180
硫 (mg/L)	\leq 100
硅 (mg/L)	\leq 10
铜 (mg/L)	\leq 2
镍 (mg/L)	\leq 2
钴 (mg/L)	\leq 10
铅 (mg/L)	\leq 20
钼 (mg/L)	\leq 1
锡 (mg/L)	\leq 1
游离酸 (mol/L)	\leq 1.0~3.0
总有机碳 TOC (mg/L)	\leq 500
密度 (g/mL)	\geq 1.25

5 试验方法

警示：本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，操作时须小心谨慎！挥发性物质、有刺激性气味物质，操作时应在通风良好的通风橱中进行。如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗，严重者应立即就医。

5.1 一般规定

本文件所用试剂和水在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

5.2 外观检验

在自然光下，于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。

5.3 总铁含量的测定

5.3.1 原理

用盐酸羟胺将试样中 3 价铁还原为 2 价铁，在硫酸和磷酸介质中，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定。

5.3.2 试剂或材料

5.3.2.1 盐酸羟胺。

5.3.2.2 硫酸。

5.3.2.3 重铬酸钾标准滴定溶液： $c(1/6K_2Cr_2O_7) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 。按下列方法进行配制、标定和计算。

- a) 配制：称取约 2.5 g 重铬酸钾，溶于 1000 mL 水中，摇匀。
- b) 标定：准确加入 30.00 mL~35.00 mL 配置好的重铬酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6K_2Cr_2O_7) \approx 0.05 \text{ mol/L}$] 置于 500 mL 碘量瓶中，加 2 g 碘化钾及 20 mL 硫酸溶液（20%），水封，摇匀，于暗处放置 10 min。快速加 150 mL 水，用硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(Na_2S_2O_3) \approx 0.05 \text{ mol/L}$] 滴定，近终点时加 3 mL 淀粉指示液（5 g/L），继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色。同时做空白试验。
- c) 计算：重铬酸钾标准滴定溶液的浓度 [$c(1/6K_2Cr_2O_7)$]，数值以摩尔每升（mol/L）表示，按公式（1）计算：

$$c = \frac{(V_1 - V_2) c_1}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 ——滴定所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_2 ——空白试验溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——标定时准确加入的重铬酸钾标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）。

取三次平行测定结果的算术平均值为测定结果，三平行标定结果的极差与平均值之比不应大于 0.2 %。

5.3.2.4 二苯胺磺酸钠指示剂：5 g/L。

5.3.3 试验步骤

5.3.3.1 试验溶液 A 的制备

移取 25.00 mL 试验溶液置于 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此为试验溶液 A，用于总铁含量、2 价铁含量、铬含量、钙含量、镁含量、锰含量、锌含量、硫含量的测定。

5.3.3.2 试验

移取 10.00 mL 试验溶液 A，置于锥形瓶中，加入 0.3 g 盐酸羟胺，摇匀，在 60℃~70℃ 加热 5 min。加 5 mL 硫酸，加热至冒烟，当烟雾离开液面 4 cm~5 cm 时，取下，在流水下冷却至室温。加入 60 mL 水、3 滴~5 滴二苯胺磺酸钠指示液，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至蓝紫色。

5.3.4 试验数据处理

总铁含量以铁(Fe)的质量浓度 ρ_1 计,数值以克每升(g/L)表示,按公式(2)计算:

$$\rho_1 = \frac{cV_1M}{25 \times (10/250)} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c ——重铬酸钾标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定试验溶液所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——铁(Fe)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=56$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不应大于0.2 g/L。

5.4 2价铁含量的测定

5.4.1 原理

在硫酸和磷酸介质中,以二苯胺磺酸钠为指示剂,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定。

5.4.2 试剂或材料

5.4.2.1 磷酸。

5.4.2.2 硫、磷混合酸溶液:1+1+4。

5.4.2.3 重铬酸钾标准滴定溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7) \approx 0.05$ mol/L。同5.3.2.4。

5.4.2.4 二苯胺磺酸钠指示剂:5 g/L。

5.4.3 试验步骤

移取10.00 mL试验溶液A(5.3.3.1)置于锥形瓶中,加入约80 mL水、10 mL硫、磷混合酸溶液、3滴~5滴二苯胺磺酸钠指示液,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至蓝紫色,保持30 s不褪色为终点。

5.4.4 试验数据处理

二价铁含量以铁(Fe)的质量浓度 ρ_2 计,数值以克每升(g/L)表示,按公式(3)计算:

$$\rho_2 = \frac{cV_1M}{25 \times (10/250)} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

c ——重铬酸钾标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定试验溶液所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——铁(Fe)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=56$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不应大于0.2 g/L。

5.5 铬含量的测定

5.5.1 方法提要

用过氧化氢将 3 价铬氧化为 6 价铬，在酸性介质中 6 价铬离子与 2 价铁离子发生氧化还原反应，以 N-苯基邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至溶液变为绿色。

5.5.2 试剂或材料

5.5.2.1 磷酸。

5.5.2.2 过氧化氢：30 %。

5.5.2.3 硫酸溶液：1+4。

5.5.2.4 氢氧化钠溶液：300 g/L。

5.5.2.5 硫酸亚铁铵标准滴定溶液： $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

5.5.2.6 N-苯基邻氨基苯甲酸指示液：1 g/L。

称取 0.2 g 无水碳酸钠溶于 100 mL 水中，加入 0.1 g N-苯基邻氨基苯甲酸，搅拌至溶解。

5.5.3 试验步骤

移取 20.00 mL 试验溶液 A（5.3.3.1）置于锥形瓶中，加入 5 mL 氢氧化钠溶液，1 mL 过氧化氢，低温加热至过氧化氢完全分解（无小气泡持续产生），取下，冷却。加入 15 mL 硫酸溶液、5 mL 磷酸，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至溶液呈黄绿色。加入 1 mL N-苯基邻氨基苯甲酸指示液，继续滴定至溶液由紫红色变为绿色为终点。

5.5.4 试验数据处理

铬含量以铬（Cr）的质量浓度 ρ_3 计，数值以克每升（g/L）表示，按公式（4）计算：

$$\rho_3 = \frac{cVM}{25 \times (20/250)} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

V ——滴定试验溶液所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

M ——铬（Cr）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=52$ ）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不应大于 0.2 %。

5.6 游离酸的测定

5.6.1 原理

使用电位滴定仪，用氢氧化钠标准滴定溶液进行滴定，以二级微商法确定反应终点。

5.6.2 试剂和材料

5.6.2.1 氟化钠溶液：5 g/L。

称取约 5 g 氟化钠，溶于 100 mL 无二氧化碳的水中，用水稀释至 1000 mL。

5.6.2.2 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

5.6.2.3 无二氧化碳的水。

5.6.3 仪器设备

5.6.3.1 微量滴定管：20 mL。

5.6.3.2 自动电位滴定仪：附搅拌、复合电极（或玻璃电极和饱和甘汞电极）。

5.6.4 试验步骤

移取 1.00 mL 试样，置于烧杯中，加入 50 mL 无二氧化碳的水，10 mL 氟化钠溶液，混匀，插入复合电极，开启搅拌，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至终点。

5.6.5 试验数据处理

游离酸以盐酸（HCl）的摩尔质量浓度 ρ_4 计，数值以摩尔每升（mol/L）表示，按公式（5）计算：

$$\rho_4 = \frac{cV_1}{V} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 ——滴定试验溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——移取试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不应大于 0.01 mol/L。

5.7 钙、镁、锰、锌、铜、镍、钴、铅、钼、锡、硫、硅含量的测定

5.7.1 原理

试样稀释后，注入电感耦合等离子体发射光谱仪，由载气带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体，在高温和惰性气体中被充分蒸发、原子化、电离和激发，发射出所含元素的特征谱线，根据元素浓度与元素特征谱线强度的正比关系，采用工作曲线法对相应元素进行定量分析。

5.7.2 试剂或材料

5.7.2.1 硝酸溶液：1+1。

使用优级纯硝酸配制。

5.7.2.2 钙、镁、锰、锌、铜、镍、钴、铅、钼、锡、硫、硅标准贮备溶液：1 mL 溶液含钙（Ca）、镁（Mg）、锰（Mn）、锌（Zn）、铜（Cu）、镍（Ni）、钴（Co）、铅（Pb）、钼（Mo）、锡（Sn）、硫（SO₄）、硅（SiO₂）分别为 1 mg。

按 HG/T 3696.2 配制各元素标准贮备溶液，或者采用市售的单元素或多元素标准贮备溶液。

5.7.2.3 硫标准溶液：1 mL 溶液含硫（以 SO₂ 计）0.10 mg。

用移液管移取 10 mL 硫标准贮备溶液，置于 100 mL 容量瓶中，加 2 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

- 5.7.2.4 钙、镁、锰、锌混合标准溶液：1 mL 溶液含钙（Ca）、镁（Mg）、锰（Mn）、锌（Zn）分别为 0.10 mg。
- 分别用移液管移取10 mL钙、镁、锰、锌标准贮备溶液，置于100 mL容量瓶中，加2 mL硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。
- 5.7.2.5 铜、镍、钴、铅、钼、锡、硅混合标准溶液：1 mL 溶液含铜（Cu）、镍（Ni）、钴（Co）、铅（Pb）、钼（Mo）、锡（Sn）、硅（SiO₂）分别为 0.10 mg。
- 分别用移液管移取 10 mL 铜、镍、钴、铅、钼、锡、硅标准贮备溶液，置于 100 mL 容量瓶中，加 2 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。
- 5.7.2.6 水，GB/T 6682—2008，二级水。

5.7.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）：配备高盐雾化器。

5.7.4 试验步骤

5.7.4.1 工作曲线的绘制

在 6 个 100 mL 容量瓶中分别移入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 的硫标准溶液，加 2 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

在 6 个 100 mL 容量瓶中分别移入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 的钙、镁、锰、锌混合标准溶液，加 2mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

在 6 个 100 mL 容量瓶中分别移入 0 mL、0.25 mL、0.5 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 的铜、镍、钴、铅、钼、锡、硅混合标准溶液，加 2 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

各待测元素标准系列溶液质量浓度见表 2。

表 2

元素		标准系列溶液的质量浓度/mg/L					
		1	2	3	4	5	6
标准系列 I	硫	0	1	2	3	4	5
标准系列 II	钙、镁、锰、锌	0	1	2	3	4	5
标准系列 III	铜、镍、钴、铅、钼、锡、硅	0	0.25	0.5	1	2	5

在仪器最佳的测定条件下，推荐的分析谱线见表 3，按浓度由低至高的顺序对标准系列溶液进行测定，分别以待测元素的质量浓度为横坐标，对应的光谱强度为纵坐标绘制工作曲线。

表 3

元素	分析谱线波长/nm	元素	分析谱线波长/nm	元素	分析谱线波长/nm
钙	396.847	铜	327.393, 324.754	钼	203.844, 202.031
镁	285.213	镍	221.648	锡	189.927

锰	257.610	钴	228.616, 231.160	硫	181.975
锌	213.857, 472.215	铅	220.353	硅	212.412, 288.158
可根据仪器优化各元素的分析谱线。					

5.7.4.2 试验溶液的制备

移取20.00 mL试验溶液A（5.3.3.1），置于100 mL的容量瓶中，加2 mL硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。此为试验溶液B，用于钙、镁、锰、锌、硫含量的测定。

移取20.00 mL试样，置于100 mL的容量瓶中，加2 mL硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。此为试验溶液C，用于铜、镍、钴、铅、钼、锡、硅含量的测定。

5.7.4.3 试验

在仪器最佳的测定条件下对试验溶液B中的钙、镁、锰、锌、硫进行测定，对试验溶液C中的铜、镍、钴、铅、钼、锡、硅进行测定。仪器自动计算出试验溶液中各待测元素的质量浓度。

5.7.5 试验数据处理

待测元素含量以质量浓度 ρ_i 计，数值以毫克每升（mg/L）表示，按公式（6）计算：

$$\rho_i = \rho'_i \times f \dots\dots\dots (6)$$

式中：

ρ'_i ——试验溶液中待测元素质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

f ——试料的稀释倍数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的相对偏差不大于 20 %。

5.8 总有机碳的测定

按照 GB/T 32116 的规定进行测定。

5.9 密度的测定

按照 GB/T 4472—2011 中 4.3 的规定进行测定。

6 检验规则

6.1 本标准要求中的所有指标项目均为出厂检验项目，应逐批检验。

6.2 生产企业用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的液流电池铁铬电解液为一批，每批产品不超过 100 m³。

6.3 按 GB/T 6678 中的规定确定采样单元数。采样时，自容器的上、中、下处采样。将采出的样品混匀，不少于 500 mL。分装于两个清洁、干燥的容器中，充氮气后，密封，并粘贴标签，注明生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一份供检验用，另一份保存备查，保存时间由生产厂根据实际情况确定。

- 6.4 生产厂应保证每批出厂的液流电池铁铬电解液产品都符合本标准的要求。
- 6.5 检验结果如有指标不符合本标准要求时，应重新自两倍量的包装中采样复验，复验结果即使只有一项指标不符合本标准要求时，则整批产品为不合格品。
- 6.6 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定试验结果是否符合标准。

7 标志和随行文件

- 7.1 液流电池用铁铬电解液包装桶上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期和本标准编号，以及 GB/T 191—2008 中规定的“向上”“怕晒”“怕雨”标志。
- 7.2 每批出厂的液流电池用铁铬电解液都应附有质量证明书。内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、产品符合本标准的证明和本标准编号。

8 包装、运输、贮存

- 8.1 液流电池用铁铬电解液采用耐酸塑料桶包装或耐酸槽罐车，充氮气置换空气盖好桶盖，应严密不漏，密封。客户协商确定包装净含量。
- 8.2 液流电池用铁铬电解液在运输中应有遮盖物，防止日晒、雨淋，包装不得破损，包装桶不得倒置。
- 8.3 液流电池用铁铬电解液应贮存在通风、干燥的库房内。防止日晒、受潮。
-