

ICS 71.120.10;75.180.20;23.020.30

G 93

备案号: 45303—2014

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4592—2014

离子膜法金属阳极电解槽电极活性层

Electrode active coating of dimensionally stable anode
electrolyzer use membrane method

2014-05-12 发布

2014-10-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 要求	2
5 试样	3
6 试验方法	3
7 检验规则	8
附录 A(规范性附录) 电极电位检测步骤	10
附录 B(规范性附录) 质量失重检测步骤	11

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则编写。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化工机械与设备标准化技术委员会(SAC/TC429)归口。

本标准起草单位：锦西化工研究院有限公司、泸州泓江电解设备有限公司、江阴市宏泽氯碱设备制造有限公司、石油和化学工业金属阳极及电解装备质量监督检验中心。

本标准主要起草人：霍春光、张祖良、刘跃生、罗世国、陆辉华、徐国民。

离子膜法金属阳极电解槽电极活性层

1 范围

本标准规定了离子膜法电解槽金属阳极涂层和阴极活性层的术语和定义、要求、试样、试验方法、检验规则等。

本标准适用于氯碱工业采用离子选择性交换膜法的金属阳极电解槽的金属阳极和活性阴极。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(eqv ISO 3696:1987)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9723 化学试剂 火焰原子吸收光谱法通则

HG/T 3679 电解槽金属阳极涂层用三氯化钌

YS/T 595 氯铱酸

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

金属阳极 dimensionally stable anode

钛基体上被覆贵金属氧化物的阳极。

3.2

钌含量 ruthenium content

单位面积金属阳极涂层中含钌元素的质量。

3.3

铱含量 iridium content

单位面积金属阳极涂层中含铱元素的质量。

3.4

均匀度 homogeneous degree

用多点测定钌含量或相应的量值的相对标准偏差表示的涂层涂制的均匀程度。

3.5

析氯电位 chlorine-liberated potential

在规定的电流密度下进行析氯电解反应时相对于饱和氯化钾溶液的甘汞电极的电位。

3.6

极化率 polarisability

在进行电解反应时,随着电流密度的改变相对应的电极电位变化的速率。用电流密度变化一个数量级时电极电位的改变量表示。

3.7

强化寿命 fortifying life

HG/T 4592—2014

金属阳极涂层在规定浓度的 H_2SO_4 溶液中,在规定电流密度下进行电解反应,直到金属阳极涂层反应终止时的累计时间。

3.8

强化失重 fortifying weightlessness

金属阳极在规定浓度的 NaOH 溶液中,在规定电流密度下进行规定时间的电解反应后,电极质量的减少量。

3.9

析氢电位 hydrogen-liberated potential

在规定的电流密度下进行析氢电解反应时,相对于饱和氯化钾溶液的甘汞电极的电位。

3.10

电解失重 electrolysis weightlessness

活性阴极在规定浓度的 NaOH 溶液中,在规定电流密度下进行规定时间的电解反应后,电极质量的减少量。

3.11

试样 test sample

用于检测金属阳极涂层性能的样片。

3.12

试片 test piece

从试样中按规定截取,用来进行各种项目检验的单元样片。

4 要求

4.1 材料

4.1.1 制造电极活性层的主要材料三氯化钨、氯铈酸等应具有与该批次产品对应的质量证明书,对质量证明书质量项目不全者,应对缺项进行检验。

4.1.2 三氯化钨材料应符合 HG/T 3679 的规定。

4.1.3 氯铈酸材料应符合 YS/T 595 的规定。

4.2 外观

4.2.1 电极表面应无毛刺、无污渍,电极网不得有凹陷、扭曲。

4.2.2 每片电极表面深度暴露出基材的划痕不得超过 2 处,每个划痕长度应不大于 20 mm。

4.2.3 每片电极表面深度暴露出基材的擦伤不得超过 3 处,每处擦伤面积应不大于 9 mm^2 。

4.3 结合状态

4.3.1 电极表层结合状态:电极表层用无色透明胶带粘结,胶带剥离后在胶带上应不留黑痕。

4.3.2 电极与基材结合状态:将试片弯曲 180° 时,弯曲处的涂层应无剥离。

4.4 技术要求

电极活性层各项技术指标应符合表 1 的规定,超出表 1 范围可以供需双方商定,并在合同中注明。

表 1 技术指标

序号	项 目		指 标
1	金属阳极	钌含量/(g/m ²)	≥ 5.0
2		铱含量/(g/m ²)	≥ 2.0
3		析氯电位(Vs. SCE) ^a /V	≤ 1.130
4		析氯极化率/mV	≤ 40
5		强化寿命/h	≥ 50
6		均匀度/%	≤ 8.0
7		强化失重/mg	≤ 7.5
8	活性阴极	析氢电位(Vs. SCE) ^a /V	≤ 1.250
9		析氢极化率/mV	≤ 60
10		电解失重/mg	≤ 5.0
^a Vs. SCE(Saturated Calomel Electrode)表示相对饱和甘汞电极。			

4.5 再生电极活性层

修复后再生的电极,其活性层的要求与新制相同。

5 试样

5.1 试样的获取方法

本标准采用的试验方法为试样检测。试样可以按照 5.2 的规定制备,也可以按 5.3 的规定从电极本体取样。

5.2 试样制备

5.2.1 试样基材应与同批电极基材一致。

5.2.2 试样基材的尺寸应不小于 200 mm×100 mm。

5.2.3 试样基材与同批电极同时进行工艺处理。

5.2.4 处理后的试样基材与同批电极基材同时进行活性层制造。在制造过程中,试样与同批电极基材的加工、活性层的制作过程、用料比例等应相同。

5.2.5 试样的标记号应记录在同批电极的制造记录上。

5.3 本体取样

5.3.1 试样从电极本体取样时,取样位置可以视具体情况确定。

5.3.2 试样的尺寸应不小于所测项目要求面积的 1.5 倍(未受取样破坏的涂层部分)。

5.4 再生电极试样的制备

从一批旧电极中抽取一片电极进行解体,并与同批旧电极同时去除旧活性层,再按 5.2 的规定制备试样。

6 试验方法

6.1 基本规定

本标准除另有说明外,试验方法中的用水应符合 GB/T 6682 规定的三级水或相当纯度的水规格;试剂溶液配制按 GB/T 601 规定制备,试剂的纯度应不低于分析纯;测定值或计算结果与本标准要求的比较按 GB/T 8170 的规定进行。

6.2 外观检验

HG/T 4592—2014

将电极置于明亮的环境中,目视检验。

6.3 结合状态检验

6.3.1 活性层表层结合状态检验

用宽度为 18 mm 的无色透明胶带粘贴在电极表层上(沿网孔长截距方向粘贴),粘结长度为 50 mm,用手压紧后,用一个稳定的拉力迅速揭下,放置在白纸上,观察胶带上所粘结的涂层情况。

6.3.2 活性层与基材结合状态检验

6.3.2.1 试片尺寸:100 mm(网孔长截距)×25 mm(网孔短截距)。

6.3.2.2 用 $\phi 12$ mm 的圆形轴将试片按图 1 所示弯曲至平行,观察试片弯曲处涂层的状态。

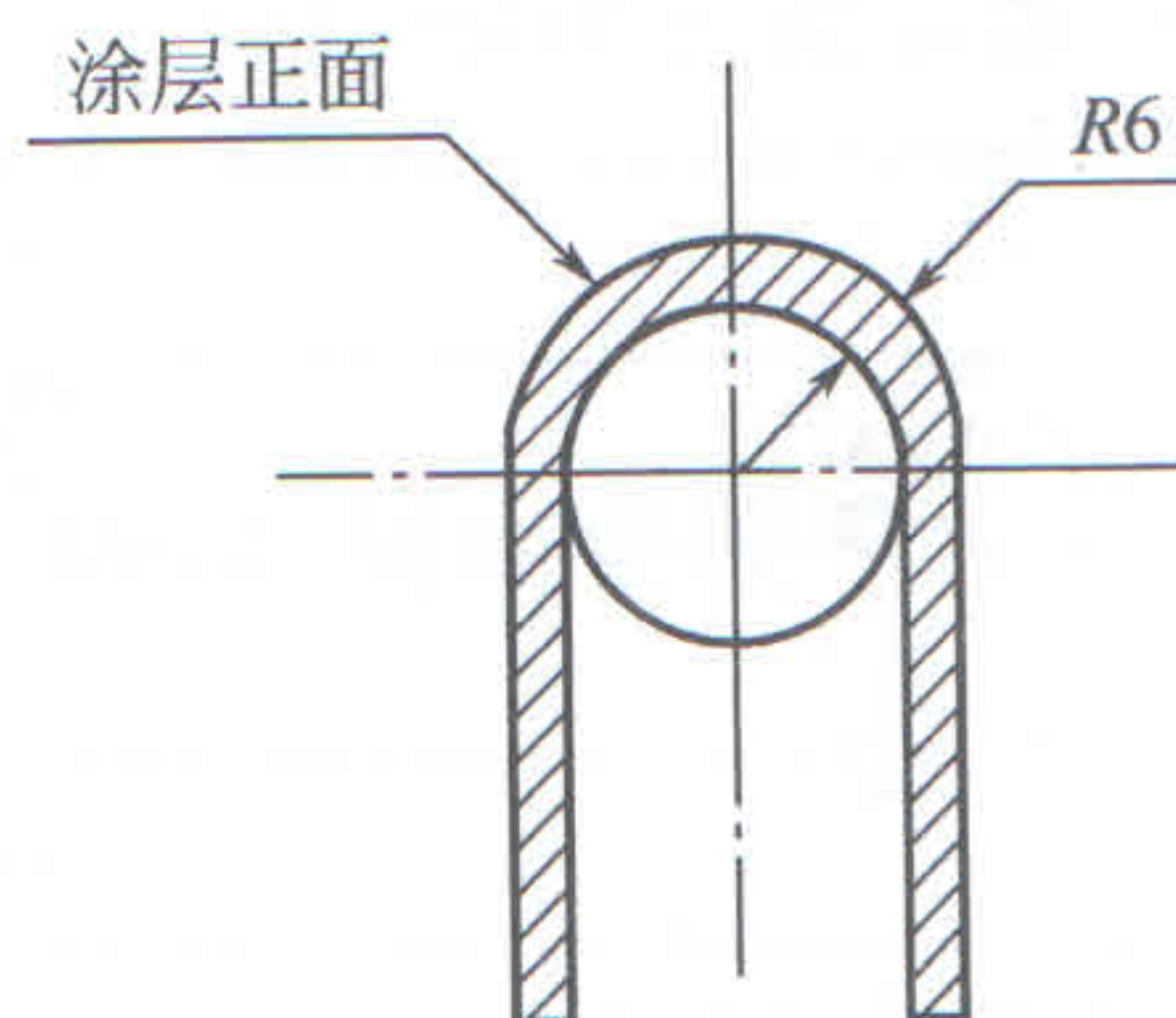


图 1 活性层与基材结合状态检验示意图

6.4 钉含量测定

6.4.1 仪器

试验用仪器为一般实验室分析器具和以下仪器:

- 原子吸收分光光度计;
- 镍坩埚;
- 高温炉。

6.4.2 测定条件

测定条件包括:

- 光源:钉空心阴极灯;
- 火焰类型:乙炔-空气;
- 仪器参数:不同型号仪器的测定条件有所差异,可以根据使用说明书选择最佳测定条件。

6.4.3 检测步骤

6.4.3.1 试样溶液制备

钉含量的试样采用碱熔法进行制备,方法如下:

- a) 从试样上取一定面积的试片(一般取约 400 mm²,以投影面积计算);
- b) 将试片置于镍坩埚中,加入 5 g KOH 和 1 g KNO₃,在电炉上加热熔化,并使试片涂层熔融;
- c) 将有熔融了涂层碱液的镍坩埚放入 500 °C~550 °C 高温炉内约 1 h;
- d) 取出镍坩埚,冷却至室温,将熔融物浸出,用水定容。

6.4.3.2 测定

按原子吸收分光光度计的操作规程开机,待仪器稳定后,按 GB/T 9723 的规定进行测定。

6.4.3.3 结果计算

电极活性层的钉(Ru)含量按公式(1)计算:

$$Ru = n \frac{\rho V}{S} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

Ru ——所测得的试片上电极活性层的钉含量的数值,单位为克每平方米(g/m²);

n ——试样溶液稀释的倍数;

ρ ——测得试样溶液的钌(Ru)浓度的数值,单位为克每毫升(g/mL);

V ——试样溶液定容体积的数值,单位为毫升(mL);

S ——试片的面积的数值,单位为平方米(m^2)。

6.4.3.4 钌含量也可以采用 X 射线荧光仪法,或其他经过对比试验评定可行的检测方法。

6.4.3.5 测定值按 GB/T 8170 规定的修约值比较法进行数值修约。

6.4.3.6 检验结果产生异议时,原子吸收分光光度计法为仲裁检验方法。

6.5 铌含量测定

铌含量测定的试验方法同 6.4,采用原子吸收分光光度计法检测的光源为铌空心阴极灯。

6.6 析氯电位测定

6.6.1 仪器设备

试验用仪器设备包括:

——稳流电源:电流稳定度不大于 0.05 %;

——电流表:0.25 级;

——数字电压表:0 V~1.999 V;

——游标卡尺:精度 0.02 mm;

——电解槽:H 形透明槽,结构形状应符合图 2 所示,通道加滤片,每个电解槽的总容量为 2 L,在阴极槽的上端有溢出口,阴阳极间距为 $160 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$;

——参比电极:饱和 KCl 溶液的甘汞电极;

——盐桥:玻璃管盐桥,端部 $\phi 2 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$;或聚四氟乙烯管盐桥,端部 $\phi 1.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 。

单位为毫米

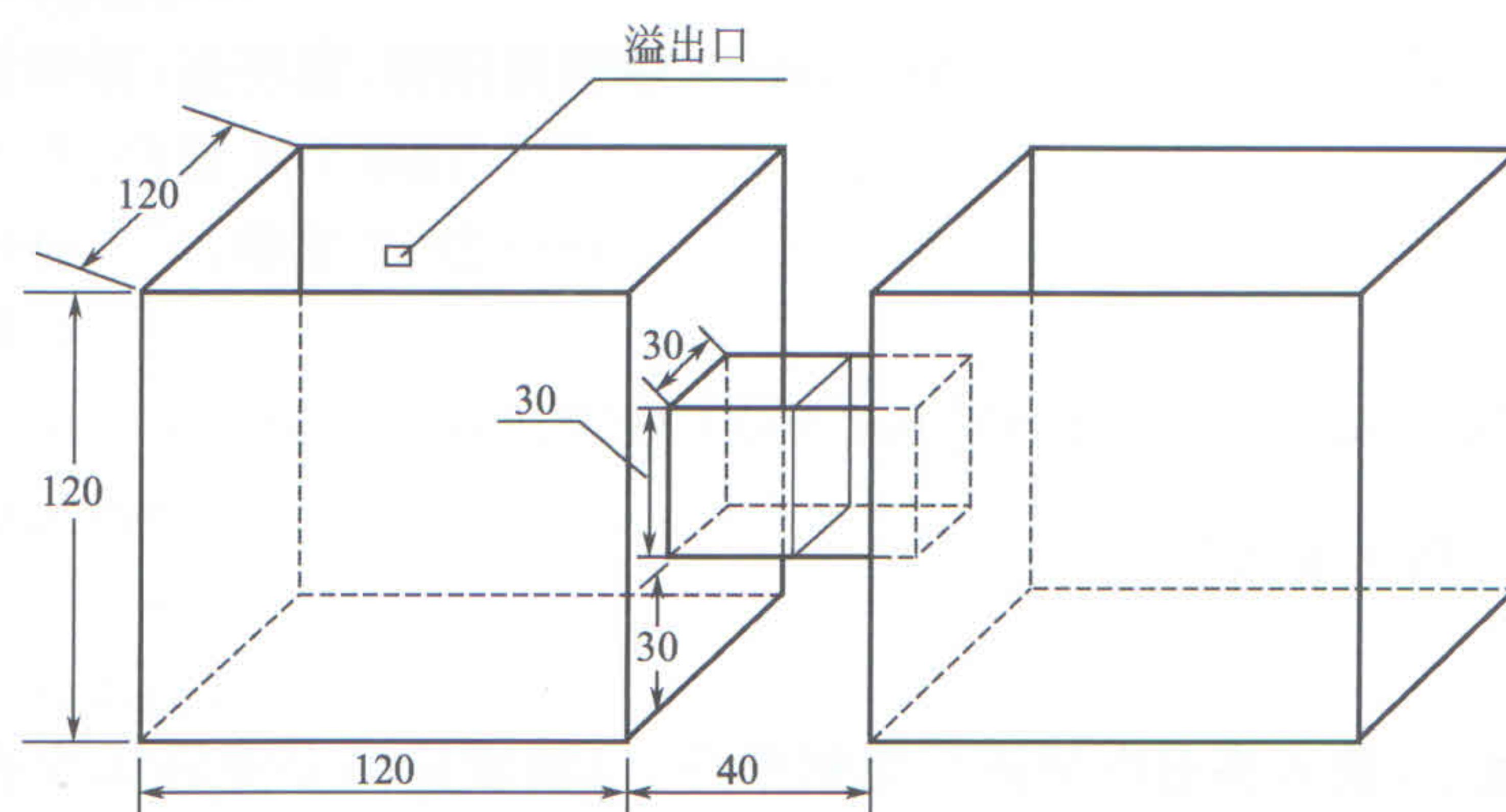


图 2 电位测定电解槽结构形状示意图

6.6.2 试片

用游标卡尺从试样上量取面积为 $200 \text{ mm}^2 \sim 400 \text{ mm}^2$ (投影面积)的试片。

6.6.3 测定条件

测定条件包括:

——电流密度: $4\,000 \text{ A/m}^2$;

——试验温度: $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$;

——电解液:氯化钠饱和溶液。

6.6.4 检测步骤

6.6.4.1 析氯电位的检测按附录 A 的步骤进行。

6.6.4.2 测试结束后,其试片应予编号封存;保存期应不少于 12 个月。

6.7 析氯极化率测定

6.7.1 仪器设备

HG/T 4592—2014

析氯极化率测定用仪器设备同 6.6.1 的规定。

6.7.2 试片

析氯极化率测定用试片同 6.6.2 的规定。

6.7.3 测定条件

测定条件包括：

- 电流密度：4 000 A/m²、400 A/m²；
- 试验温度：25 ℃±2 ℃；
- 电解液：氯化钠饱和溶液。

6.7.4 检测步骤

6.7.4.1 析氯极化率检测按附录 A 的步骤进行。

6.7.4.2 分别调节稳流电源输出，使输出的电流强度对应 6.7.3 规定的电流密度条件值。

6.7.4.3 分别读取与 6.7.3 规定的电流密度值对应的电位值，它们的电位差值即为极化率检验结果。

6.7.4.4 此步骤同 6.6.4.2。

6.8 强化寿命测定

6.8.1 仪器设备

试验用仪器设备包括：

- 稳流电源；
- 电流表：0.5 级；
- 电解槽：透明槽，每个电解槽的容量应为 1 L，阳极与阴极距离应为 20 mm～25 mm。

6.8.2 试片

强化寿命测定用试片同 6.6.2 的规定。

6.8.3 测定条件

测定条件包括：

- 试验温度：40 ℃±2 ℃；
- 电流密度：20 000 A/m²；
- 电解液： $c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0.5 \text{ mol/L}$ 。

6.8.4 检测步骤

6.8.4.1 将试片固定在阳极导板上，装入盛有电解液的电解槽中，电解液应完全淹没试片的有效工作部分，接通电源，按规定的电流密度进行电解，记录反应开始时的槽电压及时间。

6.8.4.2 在电解过程中，应维持电解液的液位和浓度。

6.8.4.3 电解槽的槽电压上升 10 V 时停止试验，记录此刻的时间。

6.8.4.4 计算从初始反应到停止试验的累计时间，即为该试片的强化寿命检验结果。

6.9 均匀度测定

6.9.1 仪器设备

均匀度测定用仪器设备同 6.4.1 或其他可用于分析的仪器设备。

6.9.2 试样

从产品中随机抽取一片电极作为检验的试样。在试样的一个面横竖各 5 个等分线，横竖等分线的 25 个交点即为测定点。

6.9.3 测定条件

根据仪器的使用要求选择最佳测定条件。

6.9.4 检测步骤

按仪器的操作规程开机，待仪器稳定后进行测定。

6.9.5 结果计算

金属阳极涂层均匀度按公式(2)计算:

$$\text{均匀度}/\% = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

其中:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

\bar{X} ——测量值的算术平均值;

X_i ——第 i 点的测量值;

n ——测定点数, $n=25$;

σ ——标准偏差。

6.10 强化失重测定

6.10.1 仪器设备

试验用仪器设备包括:

- 稳流电源;
- 电解槽:透明槽,阴阳极间距 20 mm~25 mm;
- 天平:感量 0.1 mg;
- 游标卡尺:精度 0.02 mm。

6.10.2 试片

用游标卡尺从试样上量取面积为 1 000 mm²(投影面积)的试片。

6.10.3 测定条件

测定条件包括:

- 试验温度:95 °C ± 2 °C;
- 电流密度:20 000 A/m²;
- 电解液:GR 级, $c(\text{NaOH})=8 \text{ mol/L}$ 。

6.10.4 检测步骤

强化失重的检验步骤按附录 B 电解 4 h。

6.11 析氢电位测定

6.11.1 仪器设备

试验用仪器设备包括:

- 稳流电源:电流稳定度不大于 0.05 %;
- 电流表:0.25 级;
- 数字电压表:0 V~1.999 V;
- 游标卡尺:精度 0.02 mm;
- 电解槽:容量 1 L 透明槽,阴阳极间距为 20 mm ~ 30 mm。

6.11.2 试片

用游标卡尺从试样上量取面积为 400 mm²(投影面积)的试片。

6.11.3 测定条件

HG/T 4592—2014

测定条件包括：

- 电流密度： $4\ 000\ \text{A}/\text{m}^2$ ；
- 试验温度： $25\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$ ；
- 电解液：GR 级， $c(\text{NaOH}) = 8\ \text{mol}/\text{L}$ 。

6.11.4 检测步骤

析氢电位的检测步骤按附录 A 进行检测。

6.12 析氢极化率测定

6.12.1 仪器设备

析氢极化率使用的仪器设备同 6.11.1。

6.12.2 试片

析氢极化率检测用试片同 6.11.2。

6.12.3 检测条件

测定条件包括：

- 电流密度： $4\ 000\ \text{A}/\text{m}^2$ 、 $400\ \text{A}/\text{m}^2$ ；
- 试验温度： $25\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$ ；
- 电解液：GR 级， $c(\text{NaOH}) = 8\ \text{mol}/\text{L}$ 。

6.12.4 检测步骤

析氢极化率检测步骤同 6.7.4。

6.13 电解失重测定

6.13.1 仪器设备

电解失重测定的仪器设备同 6.10.1。

6.13.2 试片

用游标卡尺从试样上量取面积为 $2\ 000\ \text{mm}^2$ (投影面积) 的试片。

6.13.3 测定条件

测定条件包括：

- 试验温度： $90\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$ ；
- 电流密度： $4\ 500\ \text{A}/\text{m}^2$ ；
- 电解液：GR 级， $c(\text{NaOH}) = 11\ \text{mol}/\text{L}$ 。

6.13.4 检测步骤

电解失重的检测步骤按附录 B 电解 4 h。

7 检验规则

7.1 抽样

7.1.1 每制造 100 片电极为一批，每一批按第 5 章规定制取不少于一片试样，不足 100 片仍按一批计。

7.1.2 电极外观应逐片检验。

7.1.3 每批电极应随机抽取不少于两片进行结合状态检验。

7.1.4 用试片检验的项目，析氯电位和析氯极化率检验、析氢电位和析氢极化率检验可以用同一片试片，其余每项检验各用一片试片；型式检验项目应随机抽取不少于两片电极作为样片，分别进行逐项检验。

7.2 产品检验

7.2.1 检验分类

产品检验分出厂检验和型式检验。

7.2.2 出厂检验

- 7.2.2.1 产品由生产单位的质量检验部门检验,合格后方可出厂,并应附有合格证和质量证明书。
- 7.2.2.2 出厂检验项目及要求见表 2。

表 2 产品检验

序号	项目	抽样	要求	试验方法	出厂检验	型式检验
1	活性层外观	7.1.2	4.2	6.2	√	√
2	活性层结合状态	7.1.3	4.3	6.3	√	√
3	钌含量	7.1.4	4.4	6.4	√	√
4	铱含量	7.1.4	4.4	6.5	√	√
5	析氯电位	7.1.4	4.4	6.6	√	√
6	析氯极化率	7.1.4	4.4	6.7	√	√
7	强化寿命	7.1.4	4.4	6.8	√	√
8	均匀度	7.1.4	4.4	6.9		√
9	强化失重	7.1.4	4.4	6.10		√
10	析氢电位	7.1.4	4.4	6.11	√	√
11	析氢极化率	7.1.4	4.4	6.12	√	√
12	电解失重	7.1.4	4.4	6.13		√

7.2.3 型式检验

- 7.2.3.1 有下列情况之一时,应进行型式检验：
- a) 产品试制、定型、鉴定时；
 - b) 改变配方、工艺时；
 - c) 停产 6 个月后恢复生产时；
 - d) 正常生产时间达 12 个月时；
 - e) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时；
 - f) 符合 7.3.4 的规定时；
 - g) 质量监督机构提出时。

7.2.3.2 型式检验项目及要求见表 2。

7.3 判定规则

- 7.3.1 按 5.2 制备的试样上截取的试片测得的钌含量高于同批电极活性层预计投量的 5 %时,截取该试片的试样作废,应从该试样所代表的同批电极中随机抽取一片电极,按 5.3 的要求进行本体采样,按出厂检验要求进行检验。
- 7.3.2 每批电极按 7.1 的规定抽样,样品的检验结果符合 7.2.2.2 的规定时,判定同批电极经出厂检验合格。
- 7.3.3 试片检验数据有不符合出厂检验项目及要求时,允许从该试片所属的试样上重新截取双倍数的试片对不合格项目进行复验。复验符合要求时,仍判定该试样的同批电极活性层出厂检验合格。
- 7.3.4 复验试片的检验结果若仍不符合要求时,允许从该试样的同批电极中随机抽取 3 片,分别按表 2 的要求进行型式检验。
- 7.3.5 型式检验符合 7.2.3.2 的规定时,判定同批电极型式检验合格；若有任何一项不符合要求,则判定为不合格。

HG/T 4592—2014

附 录 A
(规范性附录)
电极电位检测步骤

- A.1 将试片固定在测试极导板上,置入盛有电解液的电解槽中,接通导电线路。
- A.2 调节稳流电源,使输出的电流强度对应规定的电流密度条件值。
- A.3 按下面的方法之一读取电位值。
- 1) 待电解反应 5 min 到 10 min 内,读取重复出现 3 次以上的比较低的电位值,三者相互之间允许相对差的绝对值不超过 2 mV,取三者的最低值为该试片的电极电位检验结果。
 - 2) 待电解反应 10 min 后,在 20 s 内读取电位瞬时最低值,为该试片的电极电位检验结果。

附 录 B
(规范性附录)
质量失重检测步骤

- B. 1** 试片用水清洗干净,然后干燥,恒量称量。
 - B. 2** 将试片装入电解槽中,电解液应完全淹没试片的有效电解部分。接通稳流电源,按规定的电流密度电解规定的时间,取出试片。
 - B. 3** 再按 B. 1 的步骤处理试片。
 - B. 4** 电解前后两次称量质量差值,即为质量失重检验结果。
-

中华人民共和国
化工行业标准
离子膜法金属阳极电解槽电极活性层

HG/T 4592—2014

出版发行：化学工业出版社

（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

北京科印技术咨询服务公司海淀数码印刷分部

880mm×1230mm 1/16 印张1 字数27.2千字

2014年9月北京第1版第1次印刷

书号：155025·1783

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定价：14.00元

版权所有 违者必究