



中华人民共和国国家标准

GB/T 38219—2019

烟气脱硝催化剂检测技术规范

Testing standard of catalysts for flue gas denitration

2019-10-18 发布

2020-05-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国国家发展和改革委员会提出。

本标准由全国环保产业标准化技术委员会(SAC/TC 275)归口。

本标准起草单位:清华大学、中国标准化研究院、西安热工研究院有限公司、浙江大学、国电环境保护研究院、江苏龙源催化剂有限公司、国家电投集团远达环保工程有限公司、大唐南京环保科技有限责任公司、机械科学研究院集团有限公司。

本标准主要起草人:李俊华、黄进、杨恂、高翔、肖雨亭、黄锐、江晓明、金定强、陈建军、姚燕、张晓昕、刘小峰。



烟气脱硝催化剂检测技术规范

1 范围

本标准规定了燃煤、燃油、燃气、垃圾和生物质燃烧等产生的烟气中氮氧化物净化所采用的选择性催化还原(SCR)催化剂的术语和定义、检测项目、检测方法及测试装置。

本标准适用于钢铁、有色、建材、石油化工、电力等行业采用的蜂窝式、平板式、三叶草形催化剂(含新催化剂、使用过的催化剂和再生催化剂)的检测,波纹式、颗粒状催化剂等可参照执行。

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 4741 陶瓷材料抗弯强度试验方法
- GB/T 14642 工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定离子色谱法
- GB/T 14669 空气质量 氨的测定 离子选择电极法
- GB/T 15454 工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定离子色谱法
- GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
- GB/T 21508 燃煤烟气脱硫设备性能测试方法
- GB/T 21650.2 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第2部分:气体吸附法分析介孔和大孔
- GB/T 23942 化学试剂电感耦合等离子体原子发射光谱法通则
- GB/T 31590 烟气脱硝催化剂化学成分分析方法
- DL/T 260 燃煤电厂烟气脱硝装置性能验收试验规范
- DL/T 998 石灰石-石膏湿法烟气脱硫装置性能验收试验规范
- DL/T 1286—2013 火电厂烟气脱硝催化剂检测技术规范
- HJ/T 43 固定污染源排气中氮氧化物的测定盐酸萘乙二胺分光光度法
- HJ/T 56 固定污染源排气中二氧化硫的测定碘量法
- HJ 534 环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法
- HJ/T 629 固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
- JJG 662 顺磁式氧分析器检定规程
- SH 3501 石油化工有毒、可燃介质钢制管道工程施工及验收规范
- ISO 7996 环境空气 氮氧化物质量浓度的测定 化学发光法(Ambient air—Determination of the mass concentration of nitrogen oxides—Chemiluminescence method)
- ISO 10498 环境空气 二氧化硫的测定 紫外线荧光法(Ambient air—Determination of sulfur dioxide—Ultraviolet fluorescence method)
- ISO 21258 固定源排放 一氧化二氮(N_2O)的质量浓度的测定 参照法:非分散红外法(Stationary source emissions—Determination of the mass concentration of dinitrogen monoxide (N_2O)—Reference method: Non-dispersive infrared method)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

新催化剂 fresh catalyst

在制备和焙烧完成后未经使用的催化剂。

3.2

失活催化剂 deactivated catalyst

由于物理或化学因素导致脱硝性能不能满足要求的催化剂。

3.3

再生催化剂 regenerated catalyst

经过物理或化学方法使失活催化剂脱硝性能得以恢复的催化剂。

3.4

三叶草形催化剂 catalyst with three lobed extrudate shape

整体挤压成型,具有三叶草断面的,经焙烧而成的脱硝催化剂。

3.5

圆截面近似抗弯强度 bending strength with circle in cross-section

三叶草形催化剂通过三点负荷法测定,以横截面外切圆近似,从而计算得到的弯曲断裂时样品承受的最大应力值。

3.6

孔容 pore volume

单位质量催化剂内孔的总容积,本标准中特指用气体吸附法测得的孔体积。

3.7

活性 activity

脱硝催化剂在氨基还原剂与氮氧化物反应过程中所起到的催化作用的能力,表征单层催化剂在氨氮摩尔比为1时在特定烟气工况下的综合脱硝性能。

3.8

N₂选择性 N₂ selectivity

在SCR催化剂的作用下转化的NO_x和NH₃总分子数中生成N₂而非N₂O的比例。

3.9

氨逃逸 ammonia slip

反应器出口烟气中氨的质量与烟气体积之比。

4 检测内容

4.1 几何特性

几何特性指标包括脱硝催化剂的外观几何尺寸、几何比表面积和开孔率。

4.2 理化特性

理化特性指标包括脱硝催化剂的抗压强度(蜂窝式催化剂)、圆截面近似抗弯强度(三叶草形催化剂)、磨损强度(蜂窝式催化剂)、磨损强度(平板式催化剂)、比表面积、孔容和化学成分。

4.3 工艺特性

工艺特性指标包括脱硝催化剂的脱硝效率、氨逃逸、活性、选择性、压降和 SO_2/SO_3 转化率，其中脱硝效率和氨逃逸指标应同时检测。

5 检测指标及方法

5.1 几何特性指标检测及方法

5.1.1 外观几何尺寸

5.1.1.1 蜂窝式催化剂

按照 DL/T 1286—2013 中 5.1.1.1 的规定检测。

5.1.1.2 平板式催化剂

按照 DL/T 1286—2013 中 5.1.1.2 的规定检测。

5.1.1.3 三叶草形催化剂

三叶草形催化剂外观几何尺寸的检测内容如图 1 所示,包括:截面高度(h)、截面宽度(D)、长度(L)。

由式(1)、式(2)计算单柱直径(d)和柱中轴距(t)：

三叶草形催化剂外观几何尺寸参数均精确到 0.01 mm, 计算参数精确到 0.01 mm。

三叶草形催化剂截面高度(h)、截面宽度(D)均应当在三个不同方向各进行相同次数多次测试取算术平均值,同时包括标准差 Δt 以及 Δd 。长度(L)也需要包括标准差 ΔL 。 Δt 以及 Δd 由式(3)、式(4)定义:

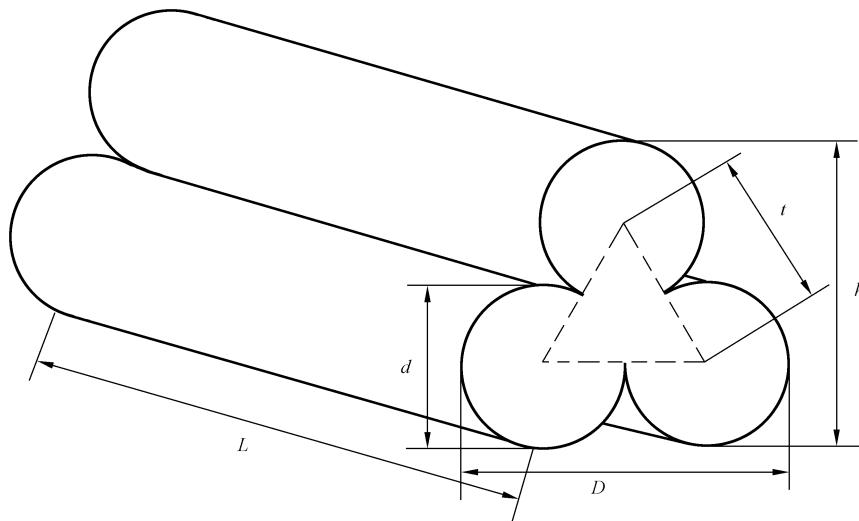


图 1 三叶草形催化剂单元体示意图

5.1.1.4 测量的位置和点的数量

测量点的位置取决于试样的形状,应分散且分布均匀。测量点的数量应不少于 10 个,最终结果取其算术平均值。

5.1.2 几何比表面积

5.1.2.1 蜂窝式催化剂

按照 DL/T 1286—2013 中 5.1.2.1 的规定检测。

5.1.2.2 平板式催化剂

按照 DL/T 1286—2013 中 5.1.2.2 的规定检测。

5.1.2.3 三叶草形催化剂

三叶草形催化剂几何比表面积 A_p , 按式(5)计算(假定三个圆柱体均彼此相切):

式中：

A_p — 催化剂的几何比表面积, 单位为平方米每立方米(m^2/m^3);

d ——单柱直径, 单位为毫米(mm);

t ——柱中轴距, 单位为毫米(mm)。

5.1.3 开孔率

5.1.3.1 蜂窝式催化剂

按照 DL/T 1286—2013 中 5.1.3.1 的规定检测。

5.1.3.2 平板式催化剂

按照 DL/T 1286—2013 中 5.1.3.2 的规定检测。

5.2 理化特性指标检测及方法

5.2.1 抗压强度(蜂窝式催化剂)

按照 DL/T 1286—2013 中 5.2.1 的规定进行检测,其中轴向抗压强度和径向抗压强度取 3 次测定结果的平均值。

5.2.2 圆截面近似抗弯强度(三叶草形催化剂)

5.2.2.1 设备和材料

测试设备和材料应满足下列要求：

- a) 压力试验机

应确保荷载精度达到至少 50 mN, 位移测试精度达到至少 10 μm , 加载速度控制到至少 0.2 mm/min, 弯曲试验样品夹头可以控制在至少 9.0 mm 以内。

- b) 游标深度卡尺

测量范围为 0 mm~200 mm, 分度值为 0.01 mm。

c) 其他

按照 GB/T 4741 的规定检测。

5.2.2.2 测试方法

5.2.2.2.1 试样制备

取未经硬化的催化剂单元体,截取长度为 $10.0 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$ 试样 10 根。

试样应加工规整,不应存在明显缺陷,不应存在裂纹,断面应当平整,样品应当保持笔直。测量试样应当在三个不同侧面方向检查平行度,任何两个测量点的高度差不大于平均高度的10%。

5.2.2.2.2 测试

将试样置于温度为 $110^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥 2 h, 然后放入干燥器中冷却至室温。

将试样安装在支撑刀口上,调整支撑刀口间距,使两个支撑刀口应在同一平面内且互相平行,并使加荷刀口位于两支撑刀口的正中,支撑刀口间距为 8.0 mm \pm 0.1 mm。

开启压力试验机。注意加荷刀口接触试样时不得冲击,以 $0.2\text{ mm/min}\sim0.5\text{ mm/min}$ 的速度等速加荷,直至失效点。记录试样承受的最大载荷。

5.2.2.2.3 计算

圆截面近似抗弯强度 P , 按式(6)计算:

式中：

P ——圆截面近似抗弯强度,单位为兆帕(MPa);

F ——试样承受最大载荷, 单位为牛(N);

l ——支撑刀口间距, 取 8.0 mm;

h ——催化剂截面高度, 单位为毫米(mm)。

偏差计算、数据有效性判断按 GB/T 4741 规定的数据处理方法。

5.2.3 磨损强度(蜂窝式催化剂)

5.2.3.1 测试装置

测试装置应符合 DL/T 1286—2013 中 5.2.3.1 的规定。

5.2.3.2 辅助设备和材料

辅助设备和材料应符合 DL/T 1286—2013 中 5.2.3.2 的规定。

5.2.3.3 测试方法

5.2.3.3.1 试样制备

截取长度和宽度均为 60 mm~70 mm, 高度为 100 mm \pm 2 mm 的试样两块(应保持孔型完整), 作为测试样品和对比样品。将样品置于 105 ℃ \pm 2 ℃的恒温烘箱中干燥 2 h, 取出并在干燥器中自然冷却至室温后称重。

5.2.3.3.2 测试

将样品用海绵或高岭棉包裹,置于样品仓中。样品外壁与仓壁之间应完全密封,使空气和磨损剂完全从试样的通道中流过。测试条件见表 1。

表 1 蜂窝式催化剂磨损强度测试条件

项目	催化剂孔道内风速 m/s	磨损剂浓度 g/m ³	测试时间 h
设定值	14.5 ± 0.5	50 ± 5	2

测试后,将样品置于 105 °C ± 2 °C 的恒温烘箱中干燥 2 h,取出并在干燥器中自然冷却至室温后称重。

5.2.3.3.3 计算

按照 DL/T 1286—2013 中 5.2.3.3c) 的规定计算。

5.2.4 磨损强度(平板式催化剂)

按照 DL/T 1286—2013 中 5.2.4 的规定检测。

5.2.5 比表面积

按照 DL/T 1286—2013 中 5.2.5 的规定检测。

5.2.6 孔容

5.2.6.1 设备

测试设备应满足下列要求:

- a) 物理吸附仪,凡是根据 BJH 原理制作、能够得到正确孔容的仪器均可采用;
- b) 电子天平,分度值为 0.000 1 g。

5.2.6.2 测试方法

5.2.6.2.1 采样及预处理

从催化剂有效反应壁面截取一定质量的试样(试样质量不低于 0.300 0 g),放入样品管内进行脱气处理,以去除试样表面物理吸附的物质。

平板式催化剂不应取基材部位。

5.2.6.2.2 测试

测试采用静态体积法,按照 GB/T 21650.2 的规定进行。

5.2.6.2.3 结果

选取脱附曲线(孔径范围 1.7 nm~300 nm)计算出的孔容数据为催化剂的孔容。

5.2.7 化学成分

5.2.7.1 钛(Ti)、硅(Si)、铈(Ce)、钨(W)、钼(Mo)、钒(V)、钡(Ba)、铝(Al)、铁(Fe)、钙(Ca)、镁(Mg)、硫(S)等元素氧化物

5.2.7.1.1 测试内容



催化剂中的化学成分视其配方不同一般包括二氧化钛(TiO₂)、二氧化硅(SiO₂)、二氧化铈

(CeO₂)、三氧化钨(WO₃)、三氧化钼(MoO₃)、五氧化二钒(V₂O₅)、氧化钡(BaO)、三氧化二铝(Al₂O₃)、氧化铁(Fe₂O₃)、氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、三氧化硫(SO₃)等。

5.2.7.1.2 设备和材料

测试设备和材料如下：

- a) X射线荧光光谱仪(XRF)；
- b) 压片机；
- c) 铂金坩埚；
- d) 混合气体，氩气90%，甲烷10%；
- e) 标准样品，基体材质应与脱硝催化剂样品一致，标准样品应经过量值溯源。

5.2.7.1.3 测试方法

5.2.7.1.3.1 试样制备



采用固体粉末压片法或熔样法制备试样，其中平板式催化剂不应取基材部位。

5.2.7.1.3.2 测试

按GB/T 31590的规定进行检测。

5.2.7.2 锂(Li)、钾(K)、钠(Na)、磷(P)、砷(As)等元素氧化物

5.2.7.2.1 测试内容

除5.2.7.1以外的氧化物，主要为氧化钾(K₂O)、氧化钠(Na₂O)、五氧化二磷(P₂O₅)、三氧化二砷(As₂O₃)等。

5.2.7.2.2 设备和材料

测试设备和材料如下：

- a) 电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)；
- b) 电子天平，分度值为0.000 1 g；
- c) 电加热板；
- d) 微波消解器(如需要)；
- e) 氩气，纯度不低于99.99%；
- f) 分析纯化学试剂，盐酸(HCl)、硝酸(HNO₃)、氢氟酸(HF)等；
- g) 去离子水；
- h) 标准贮备液，选用国家标准物质的混合溶液或单标溶液。

5.2.7.2.3 测试方法

5.2.7.2.3.1 试样制备

从待测催化剂需测量部位取样，按GB/T 23942规定的适宜的方法消解。

5.2.7.2.3.2 试液制备

按GB/T 23942规定制备待测液、程序空白试液和标准溶液。

5.2.7.2.3.3 测试

按 GB/T 23942 规定的方法进行。

5.3 工艺特性指标检测及方法

5.3.1 测试装置

5.3.1.1 装置流程

催化剂制造企业、科研单位等进行自身的质量控制及科研研究,可采用全尺寸性能评价装置或微型性能评价装置(参见附录 A);进行工程应用模拟评价和第三方催化剂检测评价,应采用全尺寸性能评价装置。

脱硝催化剂工艺特性指标的检测应采用专门的评价装置,针对完整的蜂窝式催化剂单元体或按照特殊要求切割后的平板式催化剂进行,其装置流程见图 2。

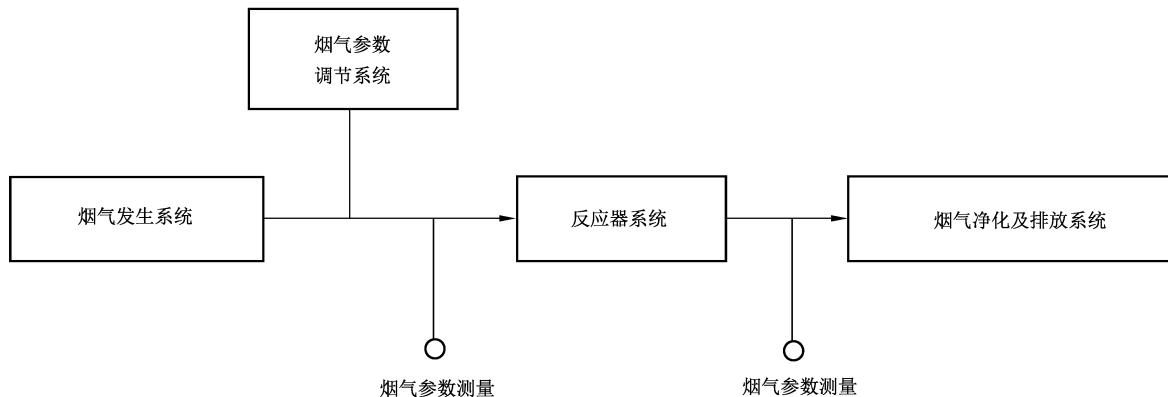


图 2 脱硝催化剂工艺特性指标测试装置流程图

5.3.1.2 装置性能

5.3.1.2.1 测试装置主要性能参数见表 2。

表 2 测试装置主要性能参数

项目	参数	单位
烟气条件 (标态、湿基)	流量	m ³ /h
	温度	℃
	SO ₂	mg/m ³
	NO	mg/m ³
	O ₂	%
	H ₂ O	%
	NH ₃	mg/m ³

5.3.1.2.2 烟气成分采样方法见表 3。

表 3 烟气成分采样方法

序号	烟气成分	采样方法
1	NO/NO ₂	吸收法(按照 HJ/T 43) 仪器直接测试法(按照 GB/T 16157)
2	O ₂	仪器直接测试法(按照 GB/T 16157)
3	SO ₂	化学采样法(按照 DL/T 998) 仪器直接测试法(按照 GB/T 16157)
4	SO ₃	控制冷凝法(按照 GB/T 21508、DL/T 998)
5	NH ₃	稀硫酸吸收法(按照 DL/T 260)
6	H ₂ O	冷凝法、重量法(按照 GB/T 16157)
7	N ₂ O	仪器直接测试法(按照 GB/T 16157)

5.3.1.2.3 烟气成分检测方法见表 4。

表 4 烟气成分检测方法

序号	烟气成分	推荐方法
1	NO/NO ₂	盐酸萘乙二胺分光光度法(按照 HJ/T 43) 化学发光法(按照 ISO 7996)
2	O ₂	磁力机械式氧分析仪法(按照 JJG 662)
3	SO ₂	非分散红外吸收法(按照 HJ/T 629) 紫外荧光法(按照 ISO 10498) 碘量法(按照 HJ/T 56) 离子色谱法(按照 GB/T 14642)
4	SO ₃	高氯酸钡-钍试剂法(按照 GB/T 21508) 离子色谱法(按照 GB/T 14642)
5	NH ₃	红外光谱法氨气敏电极法(按照 GB/T 14669) 次氯酸钠-水杨酸分光光度法(按照 HJ 534) 离子色谱法(按照 GB/T 15454)
6	H ₂ O	冷凝法、重量法(按照 GB/T 16157)
7	N ₂ O	非分散红外法(按照 ISO 21258)

5.3.2 试样制备

5.3.2.1 蜂窝式催化剂

蜂窝式催化剂应选取外观堵孔和/或迎风端孔道破损长度大于 5 cm 的孔数所占比例小于 30% 的单元体作为待测试样, 试样长度应与催化剂模块的原始单元体长度保持一致。

5.3.2.2 平板式催化剂

平板式催化剂截面积尺寸应为(150 mm±3 mm)×(150 mm±3 mm), 单板长度应为催化剂原始

长度,且活性检测的总长度应与催化剂单层模块的原始高度保持一致。

对于平板式催化剂,在样品裁切过程中,应注意防止油等有机污染物的污染,以及试样之间的交叉污染。

5.3.2.3 三叶草形催化剂

三叶草形催化剂截面高度为 $1.5 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$,长度为 $5.0 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$ 。

制样时应注意去除粉碎状样品部分。

5.3.3 测试步骤

5.3.3.1 装置气密性检测

试验前按 SH 3501 规定的要求进行装置气密性检测,检测合格后方可进行试验。

5.3.3.2 烟气条件设定

烟气条件设定要求如下:

- 新催化剂的测试,采用设计烟气条件作为测试条件。
- 已使用过的和再生催化剂测试,采用工程实际烟气条件作为测试条件。
- 催化剂活性是指单层催化剂在氨氮摩尔比为 1 时所起到的催化性能。
- 试验烟气可采用配气法、燃烧法或其他方法产生。
- 确定烟气流量的原则为保持与实际工况的孔内线速度一致。

5.3.3.3 老化

新催化剂和再生催化剂测试前应对其进行老化处理。老化过程为待系统烟气参数按 5.3.3.4 调节稳定(不通入 NH_3),持续通烟气 30 h 后,每隔 1 h 对反应器出口烟气中 SO_2 和 SO_3 浓度进行检测。当满足连续 4 个测试结果不存在同一种逐渐上升或逐渐下降趋势且相对标准偏差小于 10% 时,表明催化剂老化完成,可以进入正式测试阶段。

5.3.3.4 测试

进入正式测试阶段后,当 30 min 内反应器(如多个反应器串联,则指第一个反应器)入口的烟气参数波动幅度满足表 5 的要求时,可开始进行各参数的测量。

表 5 试验期间系统参数波动范围

序号	参数	波动范围
1	烟气流量	$\pm 5\%$
2	烟气温度	$\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$
3	O_2 浓度	$\pm 0.2\%$
4	NO 浓度	$\pm 1\%$
5	SO_2 浓度	$\pm 1\%$
6	SO_3 浓度	$\pm 10\%$
7	H_2O 含量	$\pm 10\%$
8	氨氮摩尔比	± 0.05

附录 A
(资料性附录)
微型性能评价装置

A.1 适用范围

微型性能评价装置因具备试验成本低、测试结果可重复性强等优点，在脱硝催化剂的研发和生产过程中应用较为广泛，其检测结果的定性趋势可用于区分不同配方催化剂的性能差异或用于同一批次催化剂产品的质量控制。本附录所述的微型性能评价装置仅适用于脱硝催化剂生产厂家或科研单位的产品研发及生产过程质量控制。

A.2 主要特点

A.2.1 试样制备

微型性能评价装置的试样固定在试样盒中。试样盒为长方体，其横截面为边长 20 mm~50 mm 的正方形，长度通常为 200 mm~500 mm。

蜂窝式催化剂试样一般包括 $2\times 2\sim 5\times 5$ 孔，切割时应保持孔型完整。平板式催化剂试样约 3 片~5 片，不应包含波形部分。

A.2.2 试验烟气来源

由于所需烟气量小，微型性能评价装置的试验烟气一般采用配气法产生，而全尺寸性能评价装置的烟气可采用配气法、燃烧法或其他方法产生。

A.2.3 试验烟气条件

微型性能评价装置主要用于产品研发或生产过程质量控制，测试目的在于对比多次检测结果的定性变化趋势，因此其试验烟气成分(O_2 、 NO_x 、 SO_2 等)和烟气温度、烟气量等通常为固定条件，一般不随测试样品的改变而发生变化，即所谓的“标准烟气”。

不同催化剂生产厂家或科研单位的“标准烟气”各不相同。

A.3 装置流程、测试过程与计算方法

微型性能评价装置的装置流程、测试过程和计算方法等均与单元体测试装置相同。