

DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB37/ 2603—2014

山东省选择性催化还原（SCR）脱硝催化剂 技术要求

Shandong Province Selective Catalytic Reduction (SCR) Denitration Catalysts
Technical Requirements

2014-09-25 发布

2014-11-01 实施

山东省质量技术监督局
山东省环境保护厅

发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准的附录A为规范性附录。

本标准由山东省环境保护厅提出并解释。

本标准由山东省环保标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东天璨环保科技有限公司。

本标准主要起草人：祝社民、王志民、张延东、王东、李喜红、隋秀芬、许磊、周广贺、翟长征。

山东省选择性催化还原（SCR）脱硝催化剂技术要求

1 范围

本标准规定了选择性催化还原（SCR）脱硝催化剂的术语和定义、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于脱除锅炉、窑炉及其它产生氮氧化物（NO_x，主要是NO和NO₂）的工业装置用选择性催化还原（SCR）脱硝催化剂。

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，仅所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 191 包装储运图示标志

GB/T 6285 气体中微量氧的测量 电化学法

GB/T 6730.32—2013 铁矿石 钒含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 14669 空气质量氨的测定 离子选择电极法

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 18204.25 公共场所空气中氨测定方法 靛酚蓝分光光度法

HJ/T 56 固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法

HJ 479 环境空气 氮氧化物（一氧化氮和二氧化氮）的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法

HJ 629 固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法

HJ 692 固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法

HJ 693 固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

标准状态 standard condition

烟气在温度为273 K，压力为101325 Pa时的状态，简称“标态”。本标准中所规定的烟气成分的浓度均指标态下的数值。

3.2

选择性催化还原法 selective catalytic reduction (SCR)

利用SCR还原剂(NH₃)在催化剂作用下,与烟气中的氮氧化物(NO_x,主要是NO和NO₂)有选择地发生化学反应,生成氮气(N₂)和水,从而减少烟气中NO_x排放的一种脱硝工艺。

3.3

SCR 还原剂 SCR reductant

烟气脱硝工艺中用于与NO_x发生还原反应的物质。

3.4

脱硝催化剂 denitration catalysts

促使还原剂与烟气中的NO_x在一定温度下选择性地发生化学反应的物质。

3.5

几何比表面积 geometric specific surface area

烟气流通孔道的总表面积与催化剂几何体积的比值,用β表示,单位为m²/m³。

3.6

抗压强度 compressive strength

催化剂单位截面所能承受的最大压力,单位为MPa,其中平行于催化剂长度方向为轴向抗压强度,垂直于催化剂长度方向为径向抗压强度。

3.7

磨损强度 abrasion resistance

催化剂经磨损前后质量损失的百分比,与所消耗的磨损剂质量的比值,单位为%/kg。

3.8

脱硝效率 denitration efficiency

脱除的NO_x量与未经脱硝前烟气中所含NO_x量的百分比,用η表示,单位为%。

3.9

氨氮摩尔比 NH₃/NO_x molar ratio

烟气中氨的物质的量与氮氧化物物质的量之比,用m表示。

3.10

催化剂活性 catalyst activity

催化剂促使还原剂与氮氧化物发生化学反应的能力,用K₀表示,单位为m/h。

3.11

SO₂/SO₃转化率 SO₂/SO₃ conversion rate

烟气中的二氧化硫（SO₂）在反应器中被氧化成三氧化硫（SO₃）的百分比。

4 要求

4.1 理化性能要求

理化性能要求应符合表1内指标。

表1 理化性能要求

项目	指标
轴向抗压强度, MPa	≥2.5
径向抗压强度, MPa	≥0.8
磨损强度 (未硬化), %/kg	≤0.15
活性 Ko, m/h	≥35
SO ₂ /SO ₃ 转化率, %	≤0.4
V ₂ O ₅ 含量, wt%	不得检出
化学寿命, h	≥24000 ^a
^a 正常工况 (具体参数见表2) 下, 按照化学寿命 24000h 设计, 其它情况根据实际需要设计。	

表2 脱硝催化剂使用的正常工况烟气参数

序号	项目	参数	单位	备注
1	SO ₂	≤5000	mg/Nm ³	湿基, 实际氧条件
2	O ₂	2~15	%	湿基, 实际氧条件
3	H ₂ O	5~22	%	实际氧条件
4	NO ₂	≤1500	mg/Nm ³	干基, 6 %O ₂
5	CaO 含量	≤25	%	
6	使用温度	300~420	°C	

4.2 环保技术要求

脱硝催化剂产品无毒、无害。

5 试验方法

5.1 抗压强度测量

在规定条件下, 对已知尺寸的试样以恒定的加压速率施加载荷, 直至试样破碎, 记录最大载荷, 根据试样所承受的最大载荷和平均受压截面积计算抗压强度。

5.1.1 设备和材料

- a) 机械式或液压式压力试验机, 应具备均匀加压功能, 并确保施加于试样上的最大应力大于量程的 10%, 示值误差在 ±2% 以内;

- b) 游标卡尺，量程为 0~200mm，最大允许误差为±0.01mm；
- c) 衬垫片，厚度为 3~6mm 的高岭棉；
- d) 切割机。

5.1.2 测试方法

a) 试样制备

在催化剂单元体的两端未经硬化部位，截取两个长度为(150±3)mm 的试样，分别用于测定轴向抗压强度和径向抗压强度。试样应无裂纹或其它明显缺陷。

测量试样受压面 4 个不同位置的高度以检验受压面的平行度，任何两个测量点的高度之差应不大于平均高度的 2%。

测量试样受力面的截面尺寸，测量点的位置应分散且分布均匀。测量点的数量应不少于 10 个，最终结果取其算术平均值。

将两片高岭棉分别放在试样受力面的顶部和底部，并将试样装入塑料袋中折叠封好。

b) 测试

将试样置于压力试验机两块压板的中心位置，开启压力试验机并以 1125N/s 的加压速率连续均匀施加压力，直至试样完全破碎或压力试验机完全停止，记录此时的最大压力示值。

c) 计算

按式（1）分别计算轴向和径向抗压强度：

$$P = \frac{F}{L \times W} \quad \dots\dots \quad (1)$$

式中：

P—抗压强度，MPa；

F—最大压力示值，N；

L—试样底部（或顶部）长度，mm；

W—试样底部（或顶部）宽度，mm。

5.2 磨损强度测量

5.2.1 测试原理

以特定的流速向催化剂样品鼓入含有磨损粉体的空气，在指定时间内，测量催化剂经磨损前后质量损失的百分比，与所消耗的磨损剂质量的比值。

5.2.2 测试设备

磨损强度测试装置由送风机、风量调节装置、自动加料机、样品仓和磨损剂收集装置等主要部分组成，测试样品可以采用串联或并联方式，其中：

- a) 送风机气体流速：10 m³/min；
- b) 加料机加料速度：15 kg/h，精度：3 %；
- c) 袋式除尘器过滤面积：10 m²，气体流速：10 m³/min，温度：小于 100 K；
- d) 气体介质：空气（25 ℃，标准大气压）；
- e) 电子称，最大允许误差为±10 g；
- f) 电子天平，最大允许误差为±0.001 g；
- g) 磨损剂：石英砂（粒径范围：400 μm~450 μm）。

5.2.3 测试步骤

测试步骤如下：

- a) 取 1 条催化剂单体，截取 2 块截面尺寸（70±5）mm×（70±5）mm，长度为（100±2）mm 的样品，置于（105±2）℃的恒温烘箱中干燥 2 h，取出并自然冷却至室温后称重。其中 1 块装入测试样品管道，用来做磨损强度实验，重量记为 W₁；1 块装入旁路样品管道，用于测量鼓入空气后重量的改变，重量记为 W₃；
- b) 将两个试样的四个侧面与管道间密封完好，往两管道中通入流速为（14.5±0.5）m/s 的气流，其中测试管道气流中含有浓度为（50±5）g/m³的石英砂作为磨损剂，旁路管道内无石英砂；
- c) 试验持续时间为 2 h；
- d) 测试完毕后，取出两个试样再次分别称重，将放入测试样品管道中的试样的重量记为 W₂，将放于旁路样品管道的试样的重量记为 W₄，同时收集通过试样的磨料并称重，记为 W₅；
- e) 按照上述方式分别测试带有硬化端的试样和未硬化的试样，如图 1 所示；
- f) 所得数据按照公式（2）进行数据计算。

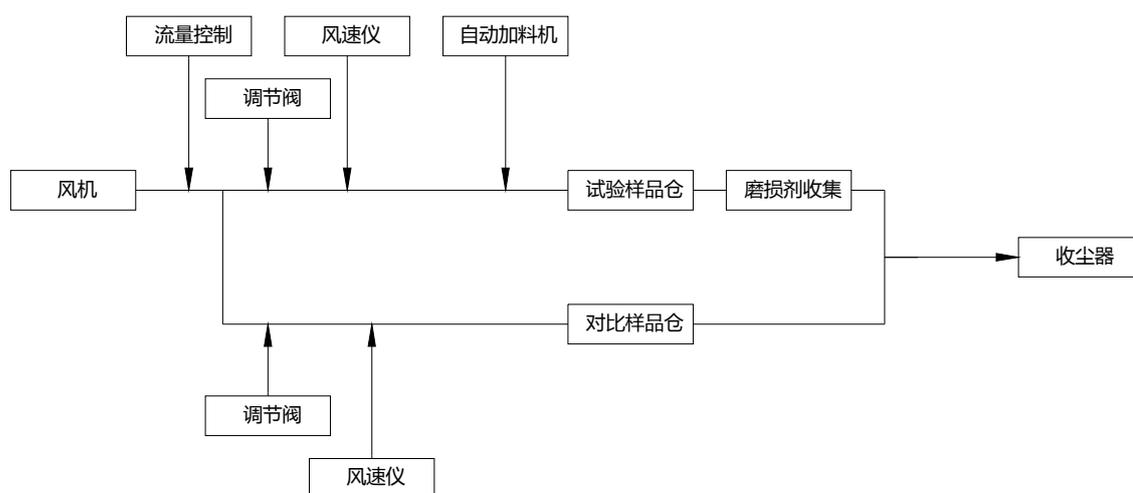


图1 磨损试验装置

5.2.4 计算结果

$$M = \frac{[1 - (W_2/W_1) \times (W_3/W_4)]}{W} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

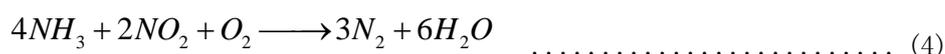
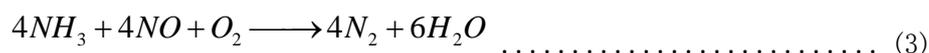
式中:

- M —— 磨损强度, 单位为%/kg;
- W_1 —— 磨损试验前样品的质量, 单位为g;
- W_2 —— 磨损试验后样品的质量, 单位为g;
- W_3 —— 旁路试验前样品的质量, 单位为g;
- W_4 —— 旁路试验后样品的质量, 单位为g;
- W_5 —— 试验后收集的磨料质量, 单位为kg。

5.3 活性 K_o 和 SO_2/SO_3 转化率的测定

5.3.1 测定原理

5.3.1.1 还原剂 NH_3 在催化剂作用下, 与烟气中的氮氧化物 (NO_x , 主要是 NO 和 NO_2) 有选择地发生化学反应, 生成无害的氮气 (N_2) 和水 (H_2O), 主要反应方程式如下:



5.3.1.2 SO_2/SO_3 转化率的反应方程式如下:



5.3.1.3 通过模拟工况烟气或设计烟气条件, 测量脱硝反应器的进出口烟气参数, 计算催化剂的活性 K_o 和 SO_2/SO_3 转化率。

5.3.2 测定流程

SCR脱硝催化剂化学性能测定试验装置流程见图2。

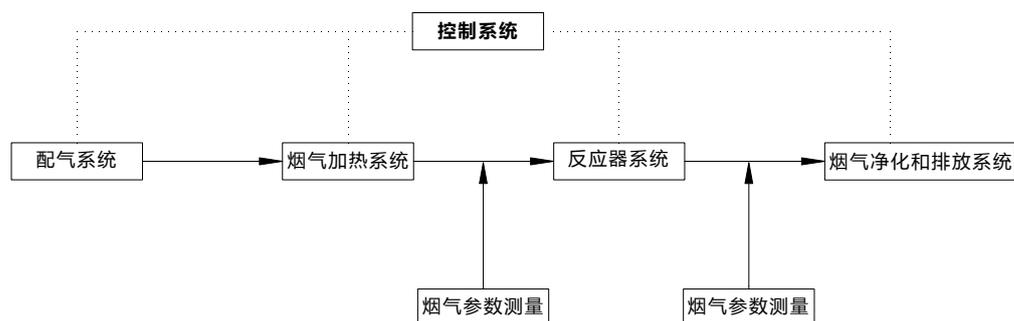


图2 SCR 脱硝催化剂脱硝率测定试验装置

5.3.3 装置组成

5.3.3.1 配气系统

试验采用标准钢瓶气模拟烟气，其中N₂采用制氮机制得。烟气组成包括N₂、O₂、NO、CO₂、SO₂、H₂O及NH₃。气体经质量流量计控制计量后进入混合器，混合后进入烟气预热器。NH₃在反应器入口前加入并与其他气体混合后参与反应。

5.3.3.2 烟气加热系统

烟气加热器将烟气加热至一定温度，以确保反应器内能达到所需的温度条件。采用温控仪控制烟气预热器出口烟温，控制精度为±5℃。

5.3.3.3 反应器系统

反应器为4个内径尺寸为160 mm×160 mm、长度1500 mm的方形不锈钢反应器，为防止烟气短路，催化剂在放入反应器之前外壁以石棉带缠绕，将催化剂与反应器内壁间的缝隙密封。反应器采用电加热方式，在催化剂上、中、下部均设置热电偶测试反应器的温度，采用温控仪控制反应温度，控制精度为±5℃。

5.3.3.4 烟气净化和排放系统

SCR反应中，可能会生成硫酸氢铵等物质，磨损也会将部分催化剂粉末带到反应器的下游，在烟气分析仪前加装陶瓷过滤器除尘，并采用浓磷酸洗涤烟气以防NH₃对测试结果造成影响。

5.3.4 检测方法

气体取样按照 GB/T 16157 执行。脱硝催化剂单元体工艺特性指标测试装置的烟气成分检测方法及参考标准见表 3。

表3 推荐的烟气成分检测方法及标准

序号	烟气成分	推荐方法	参考标准
1	NO/NO ₂	定电位电解法	HJ 693
		非分散红外吸收法	HJ 692
		盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ 479
2	O ₂	电化学法	GB/T 6285
3	SO ₂	非分散红外吸收法	HJ 629
		碘量法	HJ/T 56
4	SO ₃	控温凝结法	附录 A.1 ^a
5	NH ₃	离子选择电极法	GB/T 14669
		次氯酸钠、水杨酸分光光度法	GB/T 14679
		靛酚蓝分光光度法	GB/T 18204.25
6	H ₂ O	冷凝法	附录 A.1 ^a
		重量法	
^a EPA METHOD 8 Determination of Sulfuric Acid Mist and Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources (EPA 方法 8 固定源二氧化硫及硫酸雾排放的测量方法)。			

5.3.5 试验步骤

5.3.5.1 密封性检查

将待测催化剂样品放入反应器内，并确保催化剂与反应器内壁之间密封良好，检查合格后方可进行试验。

5.3.5.2 老化处理

根据设计烟气条件调配气体，稳定后持续通烟气36 h进行老化处理，每隔1 h对反应器出口烟气参数进行检测。当满足以下条件时，表明老化完成，可以进入正式测试阶段：

- a) 连续5个测试数据不存在同一种趋势；
- b) 测试结果的标准偏差小于10 %；

5.3.5.3 测试

测试期间，当烟气条件发生变化时，应稳定1 h后方可进行数据采集。每隔1.0 h~1.5 h测定一次，至少测定5次。当相邻两次的测量结果相对偏差不大于10 %时，可以结束试验。

5.3.6 数据处理

5.3.6.1 脱硝效率

$$\eta = \frac{C_{NO_i} - C_{NO_o}}{C_{NO_i}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

η ——脱硝效率，单位为%；

C_{NO_i} ——反应器入口处 NO_x 含量，气态体积比，干基， $\mu L/L$ ；

C_{NO_o} ——反应器出口处 NO_x 含量，气态体积比，干基， $\mu L/L$ ；

5.3.6.2 活性

$$K_o = 0.5 \times \frac{q_v}{V_{cat} \times \beta} \ln\left(1 - \frac{m}{(m - \eta) \times (1 - \eta)}\right) \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

K_o ——催化剂活性，单位为 m/h ；

q_v ——通过催化剂的烟气流量，单位为 m^3/h ；

V_{cat} ——催化剂体积，单位为 m^3 ；

m ——氨氮摩尔比；

5.3.6.3 SO_2/SO_3 转化率

$$X = \frac{S_{3_o} - S_{3_i}}{S_{2_i}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中：

X —— SO_2/SO_3 转化率，单位为%；

S_{3_o} ——SCR反应器出口处 SO_3 浓度，气态体积比，干基， $\mu L/L$ ；

S_{3_i} ——SCR反应器入口处 SO_3 浓度，气态体积比，干基， $\mu L/L$ ；

S_{2_i} ——SCR反应器入口处 SO_2 浓度，气态体积比，干基， $\mu L/L$ ；

5.4 V_2O_5 含量

按照 GB/T 6730.32—2013进行检测。

6 检验规则

6.1 检验分类

6.1.1 出厂检验

6.1.1.1 检验项目

产品出厂检验项目为抗压强度、活性 K_o 和 V_2O_5 含量。

6.1.1.2 组批规则及抽样方法

正常情况下，以 100 m^3 产品为一批，产品数量不足 100 m^3 情况下组为一批。在每批产品中随机抽取3条单体作为样品用于各项性能检验，测试样品至少保存二年，以备核查。

6.1.2 型式检验

表1中所有的项目为型式检验项目，型式检验每年进行一次，或当出现下列情况之一时也应进行型式检验：

- a) 新产品定型生产或鉴定时；
- b) 原料、工艺、设备有较大变化时；
- c) 停产6个月及以上恢复生产时；
- d) 出厂检验结果与正常生产有较大差异时；

6.2 判定规则

检验结果的判定按照 GB/T 8170 中的“修约值比较法”进行。检验结果全部符合本标准要求时，则判该批产品合格；检验结果如果有一项指标不符合本标准要求，则应加倍抽样复检，如果复检结果符合本标准要求，则判该批产品合格。否则，判该批产品不合格。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

按照 GB/T 191 的相关规定执行。包装箱外壁必须有清晰、牢固的标志，标明产品名称、型号、商标、体积、毛重、生产厂名称和地址，醒目标明“易碎”、“向上”、“怕雨”、“小心轻放”、“禁止翻滚”等字样和图示。

7.2 包装

产品宜用内衬双层聚乙烯塑料袋的碳钢箱内包装，并应附有产品质量合格证，合格证内容包括：产品名称、型号、批号、生产日期、执行标准号、生产厂名称、合格签章等。包装时应注意密封防潮。

7.3 运输

运输装卸时严禁滚动搬运、碰撞跌落、雨淋受潮和污染等，在运输中要有防雨、防结冰设施。

7.4 贮存

包装好的产品应贮存在干燥的仓库内，严防污染、受潮和冰冻，并定期检查。

附录 A (规范性附录)

钡-钍滴定法测试烟气中的 SO_3 和水含量

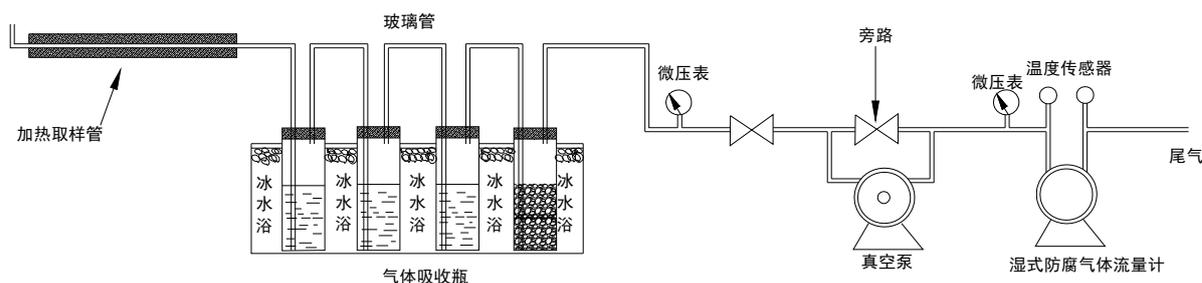
A.1 原理

如图A.1, 在吸收瓶1中, 以80% (体积分数) 异丙醇为吸收液采集 SO_3 后, 滴加2~4滴的钍指示剂并用0.0100 N的高氯酸钡滴至粉色终点。在吸收瓶2和3内, 用3%的双氧水将 SO_2 氧化为 SO_4^{2-} 后进行滴定, 方法同上。

水蒸气的含量采取称重法, 将气体吸收瓶和硅胶吸收的水的重量直接换算成毫升 (水的比重为1 g/mL)。

A.2 实验装置图

取样装置如图A.1, 其中取样管采用不锈钢 ($\Phi 10 \text{ mm}$) 无缝管, 外面是加热装置, 防止水蒸汽冷凝。连接管采用玻璃管 ($\Phi 10 \text{ mm}$)。



图A.1 取样装置

A.3 准备

A.3.1 预先测试的准备

所有带刻度的组件在组装之前都要校准。

A.3.2 初步测定

为了避免因取样时间造成的误差, 每次取样的时间应当是相等的。

A.3.3 采集过程的准备

在取样装置的准备和组装过程中, 尽量保持所有的开孔封闭, 以免污染。

在吸收瓶1中放置100 mL异丙醇溶液 (80%, 体积分数), 在吸收瓶2和3中放入100 mL过氧化氢溶液, 每种试剂都要保留一部分作为空白样。在第四个吸收气瓶中放入200 g硅胶。

A.3.4 密封性检查

用塞子将所有进气口堵死，将真空泵的旁路阀完全打开，开启真空泵，关闭粗调节阀；待真空泵运行稳定后，慢慢地开启粗调节阀同时缓缓地关闭旁路阀门直到管路中出现一定的负压，如果负压能够长时间的保持则证明管路密闭性良好；密封性检查结束后，首先将堵在进气口的塞子慢慢的拔掉，然后迅速的关闭真空泵。注意防止水的回流。

A.3.5 串联操作

采样速率不能超过0.030 m³/min。试验中，观察探针与吸收瓶1连管间有无凝结迹象。如果有，调整探针加热器直到无凝结。

A.4 取样

取样操作步骤如下：

- a) 进行水含量分析时，对吸收瓶1和溶液进行称重，精确至0.5 g；
- b) 将吸收瓶1的溶液移入250 mL量筒，用80%异丙醇冲洗探针，吸收瓶1，过滤器前的所有玻璃联接件和过滤器支架的前半部分，将清洗液放入量筒中，用80%异丙醇稀释到250 mL。将过滤器放入溶液，混合，并将其转入贮藏容器，记为NO.1。保持容器中的液体水平，并能和相同的容器相区别。

A.5 分析

A.5.1 No.1容器

摇动装有溶液和过滤器的容器，用移液管将100 mL的溶液移入250 mL Erlenmeyer瓶，（注：如果过滤器破碎，要让碎片在取出样品前在液体中保留几分钟）；加入2~4滴的钍指示剂并用0.0100 N的高氯酸钡滴至粉色的终点；取第二份样品重复滴定，取滴定平均值。滴定平均值的重复性必须在1%以内。

A.5.2 空白实验

在100 mL 80%的异丙醇中加入2~4滴的钍指示剂作为空白样。用与样品相同的方法来滴定空白样。

A.6 计算

A.6.1 三氧化硫浓度

$$C = \frac{(a-b) \times C_{Ba} \times (250/100) \times (1/1000) \times 22.4 \times 10^6}{V \times (273.15 / (273.15 + t)) \times ((Pa + Pm - Pv) / 101.325)} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

- C ——SO₃的含量，体积分数（ppmv）；
 a ——滴定样品液所消耗的高氯酸钡溶液的体积，单位为mL；
 b ——滴定空白液所消耗的高氯酸钡溶液的体积，单位为mL；
 C_{Ba} ——高氯酸钡的标定溶液，单位为mol/L；
 V ——采集的烟气量，单位为L；
 t ——湿式气表的温度，单位为℃；

P_a ——大气压，单位为kPa；

P_m ——湿式气表的压力，单位为kPa；

P_v ——温度t时水的饱和蒸汽压，单位为kPa。

A. 6. 2 水蒸气体积和湿气量

气体吸收瓶和硅胶吸收的水的重量可以直接换算成毫升（水的比重为1 g/mL），求出标准状态下水的体积。
