

CLA

中国石灰协会团体标准

T/CLA 002—2021

石灰窑用蜂窝式选择性催化还原脱硝催化剂

Honeycomb-type selective catalytic reduction denitration catalyst for lime kiln

2021-12-31 发布

2022-2-1 实施

中国石灰协会 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。

本文件由中国石灰协会提出并归口。

本文件起草单位：安徽元琛环保科技股份有限公司、江苏龙净科杰环保技术有限公司、邯郸市鼎正重型机械有限公司、安徽康菲尔检测科技有限公司。

本文件主要起草人：王光应、潘有春、张涛、闫炳宽、许瑞杰、郑文贤、王凯。

石灰窑用蜂窝式选择性催化还原脱硝催化剂

1 范围

本文件规定了石灰窑用蜂窝式选择性催化还原脱硝催化剂的术语和定义,要求,生命周期管理,试验方法,检测规则,标志、包装、运输和储存,产品随行文件。

本文件适用于石灰窑用蜂窝式选择性催化还原脱硝催化剂。

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 19587 气体吸收 BET 法测定固态物质比表面积

GB/T 21650.1 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度第 1 部分:压汞法

GB/T 31587 蜂窝式脱硝催化剂

GB/T 34700 稀土型选择性催化还原(SCR)脱硝催化剂

GB/T 38219 烟气脱硝催化剂检测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

蜂窝式选择性催化还原脱硝催化剂 honeycomb-type selective catalytic reduction denitration catalyst

整体挤压成型,端面为蜂窝状,经焙烧而成的脱硝催化剂。

3.2

石灰窑 lime kiln

石灰回转窑(即活性石灰回转窑)用于焙烧钢铁厂、铁合金厂用的活性石灰和轻烧白云石。

3.3

测试单元 test log

是指对模块中的最小进行检查和验证可测试催化剂单体,一般一个测试模块放置一根。

3.4

测试模块 test module

实现对催化剂单元的定期性能检测,在模块内设置测试单元,并设计测试单元方便提取。

3.5

老化 aging

新鲜催化剂在一定烟气条件下进行的预处理。

3.6

主活性物质 main active substance

起催化作用的根本性物质,又称活性组分。本文件中指钒、钼、铈、镧、钡、钨、铂、铑等的氧化物。

3.7

助催化剂 co-catalyst

在催化剂中起辅助催化的物质,在催化剂中具有提高主催化剂活性、选择性,改善催化剂的耐热性、抗毒性、机械强度和寿命等性能的组分。本标准中指钨、铈、铈、钡、钨、镍、铜、铁、钴等的氧化物。

3.8

空速 space velocity

单位时间内通过单位体积催化剂的标准状态烟气体积数,单位是 h^{-1} 。

3.9

活化 activate

钝态催化剂转变为活泼态催化剂的过程。

3.10

生命周期管理 Product life-cycle management, PLM

管理产品从需求、规划、设计、生产、运行、使用、维修保养,直到回收再用处置的全生命周期中的信息与过程。

4 要求

4.1 外观

4.1.1 单元

产品单元外观符合表 1 的规定。

表 1 单元外观要求

缺陷名称	要求
端面缺口	每处最大深度不超过 20mm,宽度不超过 2 个孔;有缺陷孔壁不超过 2 个。
端面裂缝	宽度不超过 0.5mm,最多允许 6 条,不允许出现贯穿性的裂缝。
外壁缺口	每处宽度不超过 2 个孔,长度不超过催化剂单元总长度的一半,有缺陷孔壁不超过 2 个。
外壁裂缝	宽度不超过 0.5mm,长度不超过催化剂单元总长度的 1/3,最多允许 2 条。
内部横裂	不允许出现内部裂纹导致的表面径向凹陷

表 1(续)

孔变形	超过 1/3 孔塌陷的孔扭曲不超过 3 个孔
缺陷名称	要求
弯曲变形	长度 \leq 1000mm, 弯曲 \leq 3mm。
	长度 $>$ 1000mm, 弯曲 \leq 5mm。
	径向方向弯曲 \leq 2mm

4.1.2 模块

模块应符合表 2 的规定。

表 2 模块要求

项目名称	要求
组装方式	标准化宜采用 6 \times 12 的单元排列方式组装, 亦可非标准化设计。
焊接	应无气孔、孤坑、漏焊、虚焊和夹渣等缺陷。
取样模块	应设置包含取样单元的模块, 且便于提取。
滤网	模块单元迎风面安装防灰滤网。
吊耳	模块单元迎风面焊接吊耳。

4.2 几何性能

4.2.1 单元几何性能

单元几何性能应符合表 3 的规定。

表 3 单元几何性能要求

项目	指标	允许偏差
长度/mm	500~1350	± 2
截面边长/mm	150	± 2
内壁厚/mm	≤ 0.8	± 0.10
	> 0.8	± 0.15
外壁厚/mm	≤ 1.00	± 0.15
	> 1.00	± 0.2

4.2.2 模块几何性能

模块的长度和宽度允许偏差 ± 3 mm。

4.3 理化性能

理化性能应满足表 4 的规定。

表 4 理化性能要求

项目		指标	允许偏差
抗压强度/MPa	轴向抗压强度	≥ 2.2	—
	径向抗压强度	≥ 0.6	—
磨损率/(%/kg)	硬化端磨损率	≤ 0.09	—
	非硬化端磨损率	≤ 0.12	—
比表面积/(m^2/g)		≥ 42	—
孔容/(mL/g)		≥ 0.26	—
主活性物质氧化态的质量分数/%		≤ 2.0	± 0.10
		> 2.0	± 0.20
注：“—”表示该项目无此要求。			

4.4 反应性能

反应性能包含活性和 SO_2/SO_3 转化率,应满足表 5 的规定。

表 5 反应性能要求

项目		指标
SO_2/SO_3 转化率/%		单层 < 0.5
空速(SV)/ h^{-1}		≥ 2500
活性(m/h)	25 孔以上	≥ 27
	25 孔以下	≥ 23

5 生命周期管理

5.1 总要求

生命周期管理模式的实施能够有效提升脱硝装置运行稳定性、减少脱硝催化剂的长期运行成本。

5.2 产品需求、规划、设计阶段

根据客户运行要求以及现场工况特点,结合客户的未来需求,设计合理的脱硝系统方案。主要参数包括催化剂用量、催化剂孔数选型、催化剂层布置方式、催化剂孔内流速等。

5.3 产品生产阶段

根据设计方案进行配方计算,并根据设计配方进行原材料调配,混炼和挤出环节分别进行

成分检测,并保存检测记录;煅烧后的成品按照 GB/T 31587—2015 进行全性能检测,并保存检测记录。

5.4 产品运行、维修保养阶段

产品使用过程中的工况参数变化记录、排放指标记录、维护保养记录、异常情况及处理记录等必须完善,定期进行检测单体中试检测,效率、氨逃逸数据存档作为预测催化剂更换期限。

5.5 产品处置

催化效率衰退到寿命末期的产品需要进行处置,处置方式包含但不限于再生和回收资源化。催化剂再生过程不涉及催化剂整体结构的解体,仅仅是用适当的方法恢复效能衰退催化剂的催化属性;催化剂回收资源化是采用各种工程技术方法和管理措施,从催化剂中回收可用资源。

5.5.1 产品再生

- a)可再生次数 ≥ 1 次,再生后化学寿命 ≥ 3 年。
- b)再生后活性不低于原全新催化剂活性的 98%。
- c)测试模块数量 $\geq 12.5\%$ 总模块数。
- d)再生后抗压强度不低于再生前抗压强度的 90%。

5.5.2 产品回收资源化

不可再生的脱硝催化剂必须由具 HW50 资质的厂家进行回收资源化处置,鼓励由同时具有脱硝催化剂生产能力的厂家进行回收资源化处置。

5.6 产品全寿命档案

将 5.2、5.3、5.4、5.5 中的过程记录、档案按照客户名称归档,作为产品运行过程中的故障排查、更换或者加装的基础分析数据。

6 试验方法

6.1 外观

按 GB/T31587—2015 的规定。

6.2 单元变形

按 GB/T 31587—2015 的规定。

6.3 几何性能

按 GB/T 31587—2015 的规定。

6.4 理化性能

按 GB/T 31587—2015 的规定。

6.5 反应性能

警告——本文件所涉及的试验用烟气(含 NH_3 、 SO_2 、 NO 等)对人体健康和安全具有中毒、易燃、易爆危害,必须严防系统漏气,现场严禁有明火,并且应配有必要的灭火器材和排风设备等预防设备。

6.5.1 实验装置

催化剂反应性能实验装置示意图 1。

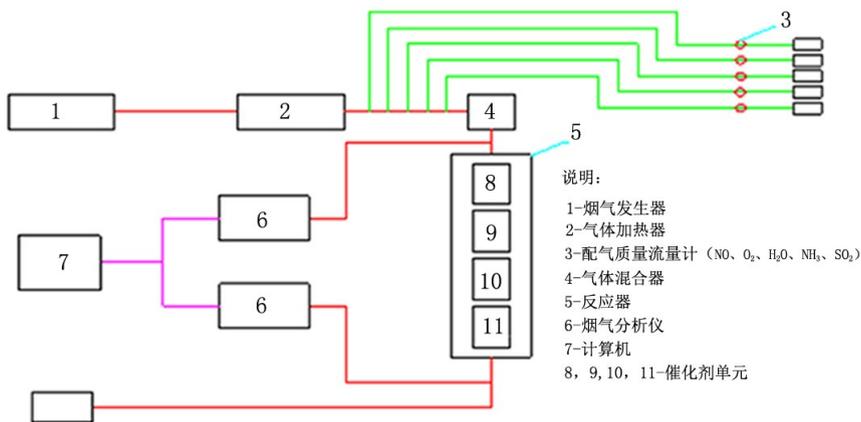


图 1 催化剂反应性能试验装置示意图

6.5.2 测试步骤

6.5.2.1 烟气

测试烟气条件见表 6,其成分分析方法参见附录 A。

表 6 测试烟气条件

名称	指标	允许偏差范围
烟气流量/ (m^3/h) (标准状态,湿基)	150	± 5
烟气温度/ $^{\circ}\text{C}$	200	± 3
SO_2 浓度/ $(\mu\text{L}/\text{L})$ (标准状态,干基)	50	± 10
NO 浓度/ $(\mu\text{L}/\text{L})$ (标准状态,干基)	350	± 6
O_2 浓度/ $(\mu\text{L}/\text{L})$ (标准状态,干基)	4	$\pm 0.2\%$
氨氮摩尔比	1.0~1.1	—
H_2O 含量/ $\%$	10	$\pm 10\%$ (相对值)

6.5.2.2 试样的制备及装填

待测试样截取长度为产品实际长度($\pm 2\text{mm}$,截面尺寸为 $150\text{mm}\times 150\text{mm}$),须为无明显物理损伤的单元,将催化剂样品两端缠绕耐高温陶瓷纤维棉后,装入反应器,并将催化剂两端空隙处用陶瓷纤维棉密封严实,待用。

6.5.2.3 系统试漏

按 GB/T 31587—2015 的规定。

6.5.2.4 老化

按 GB/T 31587—2015 的规定。

6.5.2.5 测试

按 GB/T 31587—2015 的规定。

7 检验规则

7.1 检验分类

产品检验分为出厂检验和型式检验。

7.2 出厂检验

出厂检验按每个项目作为一个交货批次,检验项目及抽样频次见表 7。

表 7 各项目的检测频次

检查/测试项目	检验频次
单元和模块外观	全检
单元几何尺寸及变形	≥ 2 根催化剂单元/ 50m^3
抗压强度	1 次/ 50m^3
磨损率	1 次/ 100m^3
比表面积、孔容	1 次/ 50m^3
Ti、V、Mo、Ce、La 以及 Pb、Ru、Pt、Rh 元素含量	1 次/ 50m^3
模块外形尺寸	全检

7.3 型式检验

按 GB/T 31587—2015 的规定。

7.4 判定规则

检验不合格的项目应加倍抽样复检,复检结果合格,则该批次产品合格;否则该批次产品不合格。

8 标志、包装、运输和储存

按 GB/T 31587—2015 的规定。

9 产品随行文件

按 GB/T 31587—2015 的规定。

附录 A
(规范性附录)

脱硝催化剂反应性能测试装置的烟气成分分析方法见表 A.1。

表 A.1 烟气成分分析方法

序号	烟气成分	推荐的检测方法
1	NO/NO ₂	盐酸萘乙二胺分光光度法 非分散红外吸收法 化学发光法
2	O ₂	气体中微量氧的测量-电化学法 磁力机械式氧分析仪法
3	SO ₂	离子色谱法 碘量法 紫外荧光法
4	SO ₃	离子色谱法 高氯酸钡-钍试剂法
5	NH ₃	氨气敏电极法 离子色谱法 次氯酸钠-水杨酸分光光度法
6	H ₂ O	冷凝法 重量法

参考文献

- [1] GB/T 6285 气体中微量氧的测量-电化学法
- [2] GB/T 14642 离子色谱法
- [3] GB/T 14669 氨气敏电极法
- [4] GB/T 15454 离子色谱法
- [5] GB/T 16157 冷凝法、重量法
- [6] GB/T 21508 高氯酸钡-钍试剂法
- [7] HJ 534 次氯酸钠-水杨酸分光光度法
- [8] HJ 692 非分散红外吸收法
- [9] HJ/T 43 盐酸萘乙二胺分光光度法
- [10] HJ/T 56 碘量法
- [11] ISO 7996 化学发光法
- [12] ISO 10498 紫外荧光法
- [13] JJG 662 磁力机械式氧分析仪法