

ICS 71.120;81.060.20

G 94

备案号 7420 — 2000

HG

# 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3683.2 — 2000

---

## 工业瓷球——活性瓷球

Industrial ceramics ball - Activated ceramics ball

2000 - 06 - 30 发布

2001 - 05 - 01 实施

国家石油和化学工业局 发 布

## 前 言

活性瓷球作为各种反应器内催化剂的支撑、覆盖和保护材料,广泛应用于石油化工中的加氢精制、加氢裂化、制氢、重整等过程。

本标准是 HG/T 3683—2000《工业瓷球》的第 2 部分, HG/T 3683—2000 还包括以下部分:

第 1 部分(即 HG/T 3683.1):惰性瓷球;

第 3 部分(即 HG/T 3683.3):开孔瓷球。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

本标准由全国非金属化工设备标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:萍乡市化工填料(集团)公司

中国石油化工集团公司北京设计院

中国石油天然气集团公司锦州石化公司

本标准主要起草人:陈 崢、刘家明、王 强、刘启洪、王仁发。

## 工业瓷球——活性瓷球

Industrial ceramics ball—Activated ceramics ball

### 1 范围

本标准规定了活性瓷球的产品分类、技术要求、试验方法、检验规则及标志、包装和贮运的要求。

本标准适用于石油、化工及其它有关工业的反应器中充当支撑、覆盖和保护催化剂使用的活性瓷球，使用温度范围为常温至 600℃。

### 2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB/T 4734 — 1996 陶瓷材料及制品化学分析方法
- GB/T 6682 — 1992 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 9721 — 1988 化学试剂分子吸收分光光度法通则(紫外和可见光部分)
- GB/T 12810 — 1991 实验室玻璃仪器、玻璃量器的容量标准和使用方法
- HG/T 2976 — 1983 化肥催化剂、分子筛、吸附剂磨耗率测定方法
- HG/T 3210 — 1986 耐酸陶瓷性能试验方法

### 3 定义

本标准采用下列定义。

活性瓷球 Activated ceramics ball

以氧化铝、高岭土和镍、钴、钼、钨等过渡金属氧化物为主要原料经成型、煅烧和活化制成的具有一定机械强度和催化活性的瓷球。

活性组份 Activated component

活性瓷球中，对化学反应具有一定催化或助催化作用的物质。通常为镍、钴、钼、钨等过渡金属氧化物。

### 4 分类

#### 4.1 类型

活性瓷球按其所含活性组份的情况分为三种类型，即 Ni—Mo 型、Ni—W 型和 Co—Mo 型。

#### 4.2 规格

活性瓷球按其直径分为 12 种规格，即 Φ3、Φ6、Φ8、Φ10、Φ13、Φ16、Φ20、Φ25、Φ30、Φ38、Φ50、Φ75(mm)。

#### 4.3 其它

其它型式和规格的活性瓷球可由供需双方协商制造，其质量要求除合同专门规定外，仍需符合本标准规定。

## 5 要求

## 5.1 外观质量

活性瓷球的外观应为规整球体,表面色泽要均一,不得有明显的开裂、落渣、掉粉等缺陷。

## 5.2 尺寸偏差

活性瓷球的直径偏差应符合表 1 规定。

表 1 活性瓷球的直径偏差

mm

直径 $\Phi$	3	6	8	10	13	16	20	25	30	38	50	75
允许偏差	$\pm 1.0$				$\pm 1.5$				$\pm 2.0$			$\pm 3.0$

## 5.3 化学成分

活性瓷球的化学成分应符合表 2 规定。

表 2 活性瓷球的化学成分

%

类 型 化 学 成 分	Ni - Mo 型	Ni - W 型	Co - Mo 型
$Al_2O_3$	$\geq 40$		
NiO	0.5 ~ 1.0	0.5 ~ 1.0	
CoO			0.5 ~ 1.0
$MoO_3$	1.5 ~ 2.5		1.5 ~ 2.5
$WO_3$		1.5 ~ 2.5	

## 5.4 物理性能

活性瓷球的物理性能应符合表 3 规定。

表 3 活性瓷球的物理性能

规格 Φ	3	6	8	10	13	16	20	25	30	38	50	75
孔体积, ml/g	0.1 ~ 0.2											
耐温度急变, ℃	≥ 500											
磨耗率, %	≤ 5											
抗压强度, kN/颗	≥ 0.10	≥ 0.20	≥ 0.30	≥ 0.40	≥ 0.50	≥ 0.80	≥ 0.90	≥ 1.20	≥ 1.50	≥ 1.80	≥ 2.50	≥ 3.50
堆积重度, kg/m <sup>3</sup>	1100 ~ 1300											
注:堆积重度数据仅供使用参考,不作为验收依据。												

## 6 试验方法

## 6.1 外观质量

用目测检验。

## 6.2 尺寸偏差

用精度不低于 0.02mm 的游标卡尺测量。测量 x、y、z 轴向的三个直径,取其平均值作为测量结果。

## 6.3 化学成分

## 6.3.1 三氧化二铝的测定

按 GB/T 4734 规定进行。

## 6.3.2 过渡金属氧化物的测定

按本标准的附录 A(标准的附录)规定进行。

## 6.4 物理性能

## 6.4.1 孔体积

准确称量干燥至恒重的活性瓷球试样 20~30g,精确至 0.01g。将试样放入蒸馏水中完全浸透,煮沸 10~15min,然后于水中冷至室温,取出试样,用湿布擦去试样表面的水份,迅速称量,按下式计算试样的孔体积:

$$V_A = \frac{m_2 - m_1}{\rho_{H_2O} \cdot m_1}$$

其中:  $V_A$ ——试样的孔体积, ml/g;

$m_1$ ——干试样的称量值, g;

$m_2$ ——饱含水试样的称量值, g;

$\rho_{H_2O}$ ——水的密度,  $\rho_{H_2O} = 1.0 \text{ g/ml}$ 。

## 6.4.2 耐温度急变

按 HG/T 3210 规定进行。

## 6.4.3 磨耗率

按 HG/T 2976 规定进行。

## 6.4.4 抗压强度

选用具有足够压力,测力精度达一级的试验机,取五个瓷球为试样。分别将试样置于试验机压板正中,在试样与上下压板间垫以 1~2mm 的吸油纸,平稳均匀地以 5~20mm/min 或 0.5~2.5kN/min 的速度加载,读取试样破坏时的压力值,计算其算术平均值作为最终试验结果。

## 7 检验规则

## 7.1 检验分类

产品检验分型式检验和出厂检验两种。

## 7.1.1 型式检验

产品的型式检验每年进行一次,检验项目为本标准第五章规定的全部项目。

有下列情况之一时,应进行型式检验:

- a)产品的结构、原料或工艺有较大改变,可能影响产品性能时;
- b)出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时;
- c)产品生产发生转产、转厂、停产后恢复生产时;
- d)国家有关法令、法规要求时;
- e)合同规定时。

## 7.1.2 出厂检验

所有产品出厂前都必须做出厂检验,检验项目为本标准第五章中规定的外观质量、尺寸偏差、活性组份含量、孔体积、磨耗率和抗压强度 6 项。

## 7.2 组批规则

活性瓷球应按批验收。以相同原材料、工艺和设备等条件下制成的同一规格的产品 50 吨作为一批,不足 50 吨亦按一批计。

## 7.3 抽样规则

对每批产品应采用具有代表性、随机性的方式进行抽样。根据产品的不同规格,按表 4 规定抽取不同数量的样品。将样品混合均匀,按四分法抽取其中的四分之一进行外观质量和尺寸检验,再从中任取相应的数量进行理化性能试验。

表4 不同规格活性瓷球的检验抽样方案

规格 $\Phi$ (mm)	3	6	8	10	13	16	20	25	30	38	50	75
抽样数(颗)	80				60				40			30

#### 7.4 判定规则

7.4.1 对于活性瓷球的外观质量和外形尺寸检验,不合格率不超过 10%时,判该批产品为合格;如不合格率超过 10%时,则应从同一批产品中抽取双倍数量的样品进行复验,以复验结果作为最终结果,如复验结果的不合格率仍超过 10%,则判该批产品为不合格品;首次检验的不合格率超过 20%时,判该批产品为不合格。

7.4.2 对于活性瓷球的化学成分和物理性能检验,全部项目均合格,判该批产品为合格;如有一项指标不合格,则需从同一批产品中再抽取同样数量的试样,对该项目进行复验,以复验结果和首验结果的平均值作为最终结果,如仍不合格,则判该批产品为不合格;如有两项以上指标同时不合格,则判该批产品为不合格。

7.4.3 凡因外观质量和尺寸超差被判为不合格的一批产品,允许供方剔除不合格品后重新组批提交检验。

### 8 标志、标签、使用说明书

8.1 活性瓷球产品出厂应有产品合格证和使用说明书,并标明如下内容:

- a)产品名称、标准编号、商标;
- b)产品的规格、类型;
- c)产品的生产批号和出厂日期;
- d)生产企业名称、详细地址。

8.2 产品包装物上应标有“防潮”标志。

### 9 包装、运输、贮存

9.1 活性瓷球包装时必须牢靠,以保证在运输过程中不产生破损。

9.2 活性瓷球在运输、装卸时要平稳、轻放,严禁抛掷。

9.3 活性瓷球必须在清洁的仓库或有遮盖的库棚贮存。

附录 A  
(标准的附录)

## 活性瓷球中过渡金属氧化物的测定方法

## A1 范围

本附录规定了活性瓷球中过渡金属氧化物的测定方法。

## A2 方法原理

## A2.1 灼烧减量

将试样经  $800^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$  灼烧,测定灼烧前后的质量差即为灼烧减量。

## A2.2 氧化镍

用硫酸分解试样制成母液。在碱性介质中,有氧化剂存在下,镍与丁二酮肟形成可溶性酒红色络合物。用酒石酸钾钠掩蔽铁、铝的干扰,用过硫酸铵沉淀分离锰消除干扰,在分光光度计上于 460nm 处测定镍的吸光度。

## A2.3 氧化钴

用硫酸分解试样制成母液。在  $\text{PH}=5.5 \sim 6$  的醋酸钠介质中,钴与亚硝基红盐生成可溶性的红色络合物,镍、钼等不干扰测定,在分光光度计上于 490nm 处测定钴的吸光度。

## A2.4 三氧化钼

用硫酸分解试样制成母液。在硫酸介质中, $\text{Mo}^{6+}$  经肼还原为  $\text{Mo}^{3+}$ ,与过量的硫氰酸钾生成橙红色络合物,镍、钴等不干扰测定,在分光光度计上于 460nm 处测定钼的吸光度。

## A2.5 三氧化钨

用王水分解试样,用氨碱溶解氧化钨沉淀得到可溶性钨酸,用辛可宁沉淀钨酸,过滤后灼烧为三氧化钨,称量后测得氧化钨的含量。

## A3 一般规定

A3.1 本附录所用的水应符合 GB/T 6682 中三级水的规定。

A3.2 本附录所用的试剂应为分析纯或分析纯以上纯度,标准溶液的配制和标定所用试剂应为基准试剂或优级纯。

A3.3 本附录所用玻璃仪器应符合 GB/T 12810 的规定。

A3.4 测定过程中的恒重(为处理前后两次之间的质量差)不大于 0.2mg。

A3.5 测定时须进行平行试验,并同时空白试验,以试剂空白值对测定结果进行校正。

A3.6 所得测定结果应表示至两位小数。

## A4 试剂、溶液的配制

A4.1 硫酸(1+1):取硫酸(密度为 1.84g/ml)1 体积与水 1 体积混匀。

A4.2 氟化铵( $\text{NH}_4\text{F}$ )。

A4.3 硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )。

A4.4 酒石酸钾钠溶液(20%):称取酒石酸钾钠 20g 溶于 80ml 水中。

A4.5 氢氧化钠溶液(10%):称取氢氧化钠 10g 溶于 90ml 水中。

A4.6 过硫酸铵溶液(3%):称取过硫酸铵 3g 溶于 100ml 水中。

A4.7 丁二酮肟溶液(1%):称取丁二酮肟 1g 溶于 100ml 水中。

A4.8 硝酸(1+3):取硝酸(密度为 1.42g/ml)1 体积与水 3 体积混匀。

A4.9 氢氧化钠溶液(1%):称取氢氧化钠 1g 溶于 100ml 水中。

A4.10 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(PH = 5.7):称取醋酸钠 25g 溶于 100ml 水中,加冰醋酸直到 PH = 5.7(用精密 PH 试纸或 PH 计测试)。

A4.11 亚硝基红盐溶液(0.2%):称取亚硝基红盐 0.2g 溶于 100ml 水中。

A4.12 柠檬酸铵溶液(30%):称取柠檬酸铵 30g 溶于 70ml 水中。

A4.13 硫脲溶液(10%):称取硫脲 10g 溶于 90ml 水中。

A4.14 氨水(1+1):取氨水(密度为 0.90g/ml)1 体积与水 1 体积混匀。

A4.15 氯化铵氨水(1+1)溶液(1.5%):称取氯化铵 1.5g 溶于 100ml 氨水(1+1)中。

A4.16 硝酸(密度为 1.42g/ml)。

A4.17 盐酸(1+3):取盐酸(密度为 1.19g/ml)1 体积与水 3 体积混匀。

A4.18 辛可宁盐酸(1+3)溶液(8%):称取辛可宁 8g 溶于盐酸(1+3)90ml 中。

A4.19 辛可宁盐酸(2mol/L)溶液(1%):取盐酸(密度为 1.19g/ml)16.6ml 和辛可宁 1g 于 100ml 容量瓶中溶解后,加水至刻度。

## A5 仪器、设备

分光光度计:符合 GB/T 9721。

## A6 工作母液的配制

将试样研细至过 150~200 目筛,经 100~105℃干燥 2h 后,称量 0.1~15g,精确至 0.0001g,放入 250ml 烧杯中,以少量水湿润后,加入硫酸(1+1)10ml,在电热板上加热分解样品,注意不时搅拌,待冒 SO<sub>3</sub> 白烟时,取下烧杯,冷却后加水约 50ml,过滤于 250ml 容量瓶中,将洗涤残渣的洗涤液一并收集于同一容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀,即得工作母液。

使用上述硫酸溶液时加入 1g 氟化铵和 1g 硼酸,可提高样品的分解效果。

## A7 测定步骤

### A7.1 灼烧减量的测定

样品预经 120~150℃干燥 2h 后,准确称取 1~2g,精确至 0.0001g,于恒重的瓷坩埚中,放入马福炉内缓慢升温至 50~70℃恒定 15min,继续升温至 200℃再恒定约 30min,持续升温至 800℃,恒温灼烧 1h,取出坩埚冷却 2~3min,立即转入干燥器中继续冷却至室温(30~40min),准确称量后按下式计算灼烧减量:

$$\text{灼烧减量}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

式中:  $m_1$ ——灼烧前烘干样品的质量, g;

$m_2$ ——灼烧后样品的质量, g。

### A7.2 氧化镍的测定

准确移取工作母液 5ml 于 100ml 容量瓶中,加水 30~40ml,酒石酸钾钠溶液(20%)10ml, NaOH 溶液(10%)5ml,过硫酸铵溶液(3%)10ml,丁二酮肟溶液(1%)10ml,以水稀释至刻度,摇匀后,放置 10min 以上,以空白试剂作参比,在 460nm 处测定其吸光度,按下式计算氧化镍的百分含量:

$$\text{NiO}(\%) = \frac{A \cdot F \times 100}{1000W(1 - \text{灼烧减量}\%)}$$

式中: A——由标准曲线上查得的相应于实测吸光度的 NiO 含量, mg;

F——取工作母液的稀释倍数;

W——烘干基试样的质量, g。

#### A7.3 氧化钴的测定

准确移取工作母液 5ml 于 100ml 容量瓶中,加水约 20ml,以硝酸(1+3)和 NaOH 溶液(1%)调节其 PH 值约为 5~6,加入 PH=5.7 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液 20ml,亚硝基红盐溶液(0.2%)10ml,用水稀释至刻度,摇匀后放置 20min,以空白试剂作参比,在 490nm 处测定其吸光度,按下式计算氧化钴的百分含量:

$$\text{CoO}(\%) = \frac{A \cdot F \times 100}{1000W(1 - \text{灼烧减量}\%)}$$

式中:A——由标准曲线上查得的相应于实测吸光度的 CoO 含量,mg;

F——取工作母液的稀释倍数;

W——烘干基试样的质量, g。

#### A7.4 三氧化钼的测定

准确移取工作母液 5ml 于 100ml 容量瓶中,保持该容量瓶温度在 10~15℃,滴硝酸(1+3)三滴,加入柠檬酸铵溶液(30%)10ml,硫酸(1+1)20ml,硫脲(10%)10ml,摇匀后放置冷却 15min,然后用水稀释至刻度,再放置 30min 后,以空白试剂作参比,在 460nm 处测定其吸光度,必须注意发色反应在 15℃以下,按下式计算三氧化钼的百分含量:

$$\text{MoO}_3(\%) = \frac{A \cdot F \times 100}{1000W(1 - \text{灼烧减量}\%)}$$

式中:A——由标准曲线上查得的相应于实测吸光度的 MoO<sub>3</sub> 含量,mg;

F——取工作母液的稀释倍数;

W——烘干基试样的质量, g。

#### A7.5 三氧化钨的测定

将试样经 150℃烘干后,准确称量 0.5g,精确至 0.0001g,放入 200ml 烧杯中,加王水分解后,加热蒸浓到较小体积,加入氯化铵氨水(1+1)溶液(1.5%)15~25ml,微微加热,溶解氧化钨沉淀,然后用滤纸将此溶液过滤到另一只 200ml 烧杯中,并用上述氯化铵氨水溶液洗涤滤纸,洗涤液一并收集于同一烧杯中,将此烧杯移到电热板上缓缓加热,至试液的体积约为 10~15ml,加入硝酸 10ml,加热水(50~60℃)100ml,在不停搅拌下,加入辛可宁盐酸(1+3)溶液(8%)15ml,再加入一些过滤纸浆,充分搅拌后,放置过夜,过滤后,用热辛可宁盐酸(2mol/L)溶液(1%)洗涤沉淀 6 次以上,将沉淀转移到坩埚中烘干,于 800℃焙烧 1h 后取出,置于干燥器中继续冷却至室温,准确称量后按下式计算三氧化钨的百分含量:

$$\text{灼烧减量 } \text{WO}_3(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

式中:m<sub>1</sub>——灼烧前烘干样品的质量, g;

m<sub>2</sub>——灼烧后样品的质量, g。