

ICS XXXXXXX
CCS X XXX

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—20XX

乙烯裂解炉烟气 SCR 脱硝反应器及 催化剂技术要求

Technical Requirements for SCR Denitration Reactors and Catalysts in
Flue Gas from Ethylene Cracking Furnaces

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布

目 次

| | |
|--------------|----|
| 前 言 | II |
| 1 范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 术语和定义 | 1 |
| 4 技术要求 | 2 |
| 5 检测方法 | 4 |
| 6 检验规则 | 5 |
| 7 标志、标签和随行文件 | 5 |
| 8 包装、运输和贮存 | 6 |
| 9 安全和环保要求 | 6 |
| 附录 A | 7 |

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。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件主要起草单位：中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、独山子石化塔里木石化分公司.....。

本文件主要起草人：刘军强、刘兴誉、蒲欣、翟迎春、刘崇昕、陈婷婷、冯小童、黄伟.....。

乙烯裂解炉烟气 SCR 脱硝反应器及催化剂技术要求

1 范围

本文件规定了乙烯裂解炉烟气SCR脱硝反应器设计要求及催化剂的技术要求、检测方法、检验规则、标志、标签和随行文件、包装、运输和贮存要求。

本文件适用于乙烯裂解炉烟气SCR脱硝反应器设计,以及钒钨钛或钒钼钛系蜂窝式脱硝催化剂的生产管理。本文件同时适用于乙烯裂解炉烟气脱硝系统的环保合规管理,包括排放监测、危险废物处置等环节。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 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 18204.2 公共场所卫生检验方法 第2部分:化学污染物

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB/T 19587 气体吸附BET法测定固态物质比表面积

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 31571 石油化学工业污染物排放标准

GB/T 31587 蜂窝式烟气脱硝催化剂

GB/T 31590 烟气脱硝催化剂化学成分分析方法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 562 火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性催化还原法

HJ 75 固定污染源烟气排放连续监测技术规范

DL/T 1286 火电厂烟气脱硝催化剂检测技术规范

3 术语和定义

GB/T 31587—2015界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

SCR 脱硝 selective catalytic reduction (SCR) denitrification

利用还原剂在催化剂作用下有选择性地与烟气中的 NO_x发生化学反应,生成氮气和水的的方法。

3.2

脱硝反应器 denitrification reactor

脱硝反应器是指通过SCR脱硝催化剂,进行SCR反应的专用反应装置。

3.3

脱硝出口 NO_x 浓度 NO_x concentration at the denitration outlet

烟气经过催化剂后的NO_x浓度。以干基为基准,并按GB/T 16157第10.3条方法折算。

3.4

单元 log

具有完整外边壁面及150mm×150mm正方形截面的蜂窝式催化剂单体。

3.5

模块 module

由一定数量的催化剂单元在模块框内组装而成的集合。模块框架材质宜采用碳钢Q345，框架焊接后整体平面度 ≤ 2 mm。

3.6

脱硝段温度 denitrification section temperature

脱硝反应器入口至脱硝反应器出口之间的温度，以脱硝反应器入口和出口处的温度值代表脱硝段温度。

3.7

氨浓度分布偏差系数 ammonia concentration distribution deviation coefficient

脱硝反应器入口处实际氨气浓度与平均值之间的差异，为氨浓度相对标准差与平均浓度的比值。

3.8

脱硝床层压降 denitrification bed pressure drop

脱硝反应器入口处和出口处烟气压力的差值。

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。

3.10

深度脱硝 deep denitrification

通过高效脱硝技术，将烟气中氮氧化物（NO_x）排放控制到超净排放限值以下（小于50mg/m³），同时严格控制氨逃逸等二次污染的深度治理方式。

4 技术要求

4.1 脱硝反应器设计

4.1.1 乙烯裂解炉SCR脱硝反应器设计宜满足如下要求：

表1 乙烯裂解炉脱硝系统设计要求

| 项目 | 技术指标 |
|--|------------|
| 脱硝段温度/℃ | 320~360 |
| 氨浓度分布偏差系数/% | ≤ 5 |
| 脱硝床层压降/Pa | 700~1000 |
| 脱硝入口NO _x 浓度/(湿基, 实际氧, mg/m ³) | ≤ 150 |
| 脱硝催化剂床层数/层 | 1~2 |

4.1.2 SCR脱硝反应器设计时，高负荷（110%）工况下脱硝段温度允许短时370℃，但不超过380℃。

4.1.3 乙烯裂解炉SCR脱硝反应器内部脱硝催化剂支撑格栅上方空间高度应不低于2m，催化剂床层上方和下方均应设置检测孔，检测孔内径应不小于40mm，且应设置球阀，便于离线检测时打开。检测孔离催化剂上表面或下表面的距离为300~500mm为宜。

4.1.4 SCR脱硝反应器设计时，应使用CFD进行喷氨流场模拟，模拟得出的氨浓度分布偏差系数应 $\leq 5\%$ 。装置稳定运行后，应通过离线方法进行喷氨流场检测，离线检测得出的氨浓度分布偏差系数应满足 $\leq 5\%$ ，氨浓度分布偏差系数离线检测方法见附录A。

4.1.5 对于烧焦返炉膛的装置，焦粉先经炉膛高温使其与氧气充分反应，在进入脱硝前还应通过颗粒物分离装置，使其颗粒物浓度不高于 $50\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，颗粒物直径不大于 1.5mm ，避免焦粉堵塞催化剂孔道。

4.1.6 喷氨格栅应设置分路调节阀，当氨浓度场不均匀时，可进行喷氨调节，优化脱硝入口处的氨浓度场。

4.1.7 乙烯裂解炉脱硝催化剂应采用小模块，模块截面尺寸为 $466\text{mm}\times 466\text{mm}$ 和 $476\text{mm}\times 311\text{mm}$ 为宜，每隔7~10个模块，应在模块间留有 $30\sim 50\text{mm}$ 间隙，避免热胀冷缩导致模块变形。

4.1.8 乙烯装置脱硝反应器脱硝出口 NO_x 浓度需实时在线监测，监测数据与生态环境部门监控平台联网，在线监测数据需符合HJ 75要求，数据保存期限不少于3年。

4.1.9 乙烯装置脱硝反应器脱硝出口氨逃逸值应实时检测，氨逃逸率在线监测仪校准，校准频次为1次/季度。

4.2 脱硝反应器运行参数动态调整要求

正常运行时，每小时记录反应器入口 / 出口烟气温度、烟气流量、 NO_x 浓度、氨逃逸率；当入口 NO_x 浓度波动超过 $\pm 20\%$ 时，采用“少量多次”原则调整还原剂喷射量，单次调整幅度不超过 10% ；当烟气温度低于脱硝催化剂允许温度下限或高于脱硝催化剂温度上限时，启动温度预警并调整裂解炉负荷匹配脱硝需求。

4.3 脱硝催化剂

蜂窝式乙烯裂解炉脱硝催化剂产品的技术要求应符合表2的规定。

表 2 乙烯裂解炉烟气脱硝催化剂技术要求

| 项目 | | 技术指标 | 允许偏差 |
|---------------------------------------|----------------|---|------------|
| 单元尺寸 | 截面边长/mm | 150 | ± 2 |
| | 长度/mm | L | ± 3 |
| | 内壁厚/(mm) | < 0.5 | ± 0.08 |
| | | $0.50\sim 1.00$ | ± 0.10 |
| | 外壁厚/(mm) | $0.80\sim 1.50$ | ± 0.20 |
| > 1.50 | | ± 0.25 | |
| 规格 | | 30孔(30孔 \times 30孔)至50孔(50孔 \times 50孔) | |
| 抗压强度 | 轴向抗压强度/MPa | ≥ 2.2 | |
| | 径向抗压强度/MPa | ≥ 0.6 | |
| 磨损率 | 硬化端磨损率/(%/kg) | ≤ 0.2 | |
| | 非硬化端磨损率/(%/kg) | ≤ 0.4 | |
| 比表面积/(m^2/g) | | ≥ 45 | |
| 孔容/(cm^3/g) | | ≥ 0.25 | |
| 二氧化钛(TiO_2)质量分数/% | | ≥ 75 | |
| 五氧化二钒(V_2O_5)质量分数/% | | ≥ 1 | |
| 三氧化钨(WO_3)质量分数/% | | ≥ 2 | |

| 项目 | 技术指标 | 允许偏差 |
|---|------|------|
| 脱硝出口 NO _x 浓度/(干基, 3%O ₂ , mg/m ³) | 报告值 | |
| 氨逃逸/(3%O ₂ , mg/m ³) | ≤2.3 | |
| 注 1: L 为标称值, 由技术协议提供; 注 2: 氨逃逸采样点与 NO _x 浓度同步。 | | |

5 检测方法

5.1 单元截面边长与长度的测定

按照GB/T 31587的规定执行。

5.2 单元内壁厚与外壁厚的测定

按照GB/T 31587的规定执行。

5.3 抗压强度的测定

按照GB/T 31587的规定执行。

5.4 磨损率的测定

按照GB/T 31587的规定执行。采用ASTM D5757旋转筒, 转速30r/min, 时间24h。

5.5 比表面积的测定

按照GB/T 19587的规定执行。

5.6 孔容的测定

按照GB/T 21650.2的规定执行。

5.7 二氧化钛 (TiO₂) 质量分数的测定

按照GB/T 31590的规定执行。

5.8 五氧化二钒 (V₂O₅) 质量分数的测定

按照GB/T 31590的规定执行。

5.9 三氧化钨 (WO₃) 质量分数的测定

按照GB/T 31590的规定执行。

5.10 脱硝出口 NO_x 浓度的测定

按照DL/T 1286的规定执行, 分别以正常工况、蒸汽热备工况、烧焦工况中最严苛的烟气条件作为测试烟气条件, 使用全尺寸中试装置进行模拟评价。以干基为基准, 并公式(1)方法折算。

$$\bar{C} = \bar{C}' \times \frac{21-X_{O_2}}{21-X'_{O_2}} \dots \dots \dots (1)$$

式中:

\bar{C} ——折算成X_{O₂}氧气浓度时的NO_x或NH₃浓度, mg/m³;

\bar{C} ——脱硝出口NO_x或NH₃浓度实测值，mg/m³；

X_{O_2} ——标准中规定的基准含氧量。烧焦工况时， X_{O_2} 为12%；除烧焦外的其他工况， X_{O_2} 为3%；

X'_{O_2} ——脱硝出口含氧量的实测值。

5.11 氨逃逸的测定

按照DL/T 1286的规定执行，分别以正常工况、蒸汽热备工况、烧焦工况中最严苛的烟气条件作为测试烟气条件，使用全尺寸中试装置进行模拟评价。使用GB/T 18204.2中的方法检测脱硝出口的氨浓度。

6 检验规则

6.1 检验分类

乙烯裂解炉烟气脱硝催化剂产品检验分为型式检验和出厂检验。

6.2 型式检验

6.2.1 检验项目

型式检验包括第4章表2所列要求的全部项目。

6.2.2 检验条件

有下列条件之一时，应进行型式检验：

- 新产品定型鉴定前；
- 催化剂在设计、材料、工艺、配方上有较大变化时；
- 长期停产后恢复生产时；
- 用户提出进行型式检验要求时。

6.3 出厂检验

出厂检验按合同项目作为一个交货批，检验项目及抽样频次见表3。单批的抽检频次不少于表3的规定。

表3 出厂检验检验项目及抽样频次

| 序号 | 检查/测试项目 | 检验频次 |
|----|-----------------------------|----------------------|
| 1 | 催化剂模块外观完整性（无破损、变形） | 1次/批次 |
| 2 | 单元尺寸（截面边长、长度、内壁厚、外壁厚） | 1次/50单元且≥3块/批次 |
| 3 | 抗压强度 | 1次/100m ³ |
| 4 | 脱硝出口NO _x 浓度 | 1次/批次 |
| 5 | 比表面积、孔容 | 2次/100m ³ |
| 6 | 二氧化钛（TiO ₂ ）质量分数 | 2次/100m ³ |

6.4 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。

7 标志、标签和随行文件

7.1 标志和标签

催化剂模块应在明显位置装有固定标志，宜标明制造厂名或商标、用户名称、模块尺寸、模块质量等。

7.2 随行文件

产品检验合格出厂时，每批产品应附有产品合格证和化学品安全技术说明。产品合格证上应注明产品名称、产品牌号、文件编号等。

8 包装、运输和贮存

8.1 包装

催化剂模块由多块催化剂单元组成，宜使用9个（即 3×3 ）或6个（即 3×2 ）催化剂单元。催化剂模块应该采用钢结构外框，钢材质为钢材质为Q345B，并有符合GB/T 191规定的易碎、防雨和允许叠放层数的标志。

8.2 运输

催化剂模块在运输过程中应保持水平状态，模块之间应用泡沫板隔开，避免在运输过程中模块之间发生碰撞，损坏内部催化剂单元。运输过程中还应采取防雨措施。在运输和装卸过程中，应避免机械冲击。

8.3 贮存

催化剂应该水平放置于室内，避免在其上放置重物。贮存场所应干燥、通风，并采取防水措施，防止催化剂受潮，储存的地面应平整。催化剂贮存期限不超过12个月，贮存超过6个月使用前需重新测定轴向抗压强度，下降 $>10\%$ 的批次应降级或报废。废弃催化剂临时贮存应注意防水，避免雨水进入，还需符合GB 18597要求。

9 安全和环保要求

9.1 安全

脱硝反应器氨气和稀释风之间应设置联锁，稀释风停止时，应关闭氨气管路。

本标准所涉及的试验用烟气(含 NH_3 、 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施。

9.2 环保

废弃脱硝催化剂属于危险废弃物，需按危险废物管理，交由具备相应资质单位处置。

附录 A
(规范性)
氨浓度分布偏差系数离线检测方法

A.1 检测点的布置

检测位置为脱硝入口，利用设置的采样孔进行检测。检测点应不少于 8 个，且长边方向不少于 4 组、短边方向不少 2 组，测点间的距离在长边方向和短边方向要基本一致，检测点的布置如图 1 所示。

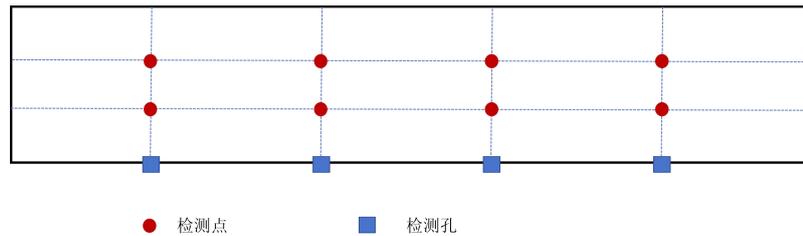


图 1 检测点布置示意图

A.2 氨气取样

按照 HJ/T 397 的规定执行。氨气取样应采用吸收法，吸收液采用稀硫酸，稀硫酸浓度为 0.005mol/L；采用两级吸收，即从反应器中引出的烟气连续通过两个串联的吸收瓶。经过吸收瓶的气体量应使用烟气采样器进行检测。吸收后的吸收液应倒入容量瓶中进行定容，定容时需将吸收瓶及吸收瓶之间的连接管清洗三次，清洗液需倒入定容瓶中。

A.3 氨浓度分析

使用液相色谱、纳什试剂法、水杨酸法检测定容液中的 NH_4^+ 浓度。

$$C = \frac{C_{\text{水}} \times V_1}{V_2} \dots \dots \dots (2)$$

C ——烟气中的氨气质量浓度， mg/m^3 ；

$C_{\text{水}}$ ——定容液中的 NH_4^+ 质量浓度， mg/L ；

V_1 ——定容液的体积， L ；

V_2 ——经过吸收烟气标况体积， m^3 。

A.4 氨浓度分布偏差系数

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \dots \dots \dots (3)$$

C_i ——烟气中第 i 个检测点的氨气质量浓度， mg/m^3 ；

\bar{C} ——烟气中 n 个检测点的平均氨气质量浓度， mg/m^3 ；

σ ——氨浓度分布偏差系数。